RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 18 giugno 1916.

F. D'OVIDIO Vicepresidente.

MEMORIE E NOTE DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Chimica. — *Sopra il nero di pirrolo* (1). II Nota preliminare del Socio A. ANGELI e del dott. LUIGI ALESSANDRI.

Questa II Nota rappresenta un sèguito del lavoro che lo scorso anno (2) abbiamo pubblicato, sopra lo stesso argomento, in questi Rendiconti; essa risente naturalmente l'effetto delle circostanze eccezionali in cui vennero eseguite le esperienze, le quali rappresentano, più che altro, una serie di saggi finora eseguiti allo scopo di trovare le condizioni nelle quali le sostanze si formano in modo più facile e con maggior rendimento; di stabilire in modo almeno approssimato la loro composizione, nonchè di esaminare quale influenza esercita la posizione dei sostituenti sulla natura dei prodotti che per lo stesso trattamento forniscono gli omologhi del pirrolo.

Per questa ragione noi pubblichiamo con tutto riserbo ed anche in via provvisoria i risultati finora ottenuti, giacchè, trattandosi di sostanze lo studio delle quali presenta le maggiori difficoltà, non è escluso che le ulteriori indagini possano anche modificare i dati cui finora siamo pervenuti.

Come abbiamo già accennato nella prima comunicazione, questo studio ci sembra di un certo interesse, soprattutto in vista della grande rassomiglianza che alcuni di questi prodotti presentano con le *melanine*, cioè con quei pigmenti colorati che sono tanto diffusi in natura (3). Senza dubbio gli stessi ovvero analoghi prodotti potranno formarsi anche per mezzo di altri

(1) Lavoro eseguito nel laboratorio di chimica organica del R. Istituto di studî superiori in Firenze.

(2) Questi Rendiconti, vol. XXIV (1915), 2° sem., pag. 3.

(3) O. Hammarsten, *Lehrbuch der physiologischen Chemie*, 5ª ediz. (1904), pag. 600.

processi di ossidazione, ed è noto che prodotti colorati in modo più o meno intenso sono stati osservati da tutti coloro che hanno lavorato col pirrolo; da tutti però venne trascurato il loro studio, e noi crediamo di essere stati i primi a richiamare su di essi tutta l'attenzione che meritano (1).

Ossidazione del pirrolo. — Come si è già detto, le nostre prime esperienze hanno avuto, più che altro, un carattere orientativo allo scopo di determinare le condizioni in cui l'ossidazione procede nel modo migliore. Si è incominciato dal variare il rapporto dei pesi delle sostanze che si ponevano a reagire, la concentrazione rispetto all'acido acetico puro ovvero in presenza di altri solventi. Come si è posto in rilievo nella I Nota, è necessario aggiungere l'acqua ossigenata nella soluzione di pirrolo raffreddata con ghiaccio; nei giorni successivi basta lasciare la bevuta, in cui si opera, in una capsula d'acqua a temperatura ordinaria. L'acqua ossigenata venne sempre adoperata sotto forma di « peridrol » della casa Merck.

Esperienza 1ª. Si posero a reagire gr. 3 di pirrolo (Schuchardt) sciolti in 20 cc. di acido acetico con gr. 3 di peridrol; il mattino seguente, il tutto si è rappreso in una massa gelatinosa nera: agitando, si separano fiocchi neri ed il liquido apparisce fortemente colorato in bruno verdastro. Dopo quattro giorni, nell'aria della bevuta si riscontra dubbia la reazione dell'acido peracetico e si raccoglie il prodotto su filtro di carta indurita, alla pompa; il liquido, fortemente colorato, viene diluito con acqua, la quale determina la separazione di fiocchi neri; per ebollizione dà vapori che arrossano un fuscello di abete bagnato con acido cloridrico; non contiene più acido peracetico. Il liquido acetico rimanente venne raffreddato con ghiaccio, aggiunto ancora 1 gr. di peridrol, e lasciato di nuovo a se stesso. Il precipitato nero, prima raccolto su filtro, venne lavato con acido acetico sino a che questo passò incoloro, e poi con acqua; secco pesava gr. 0,3. L'acido acetico di lavaggio, per aggiunta di acqua, dette ancora gr. 0,15 di prodotto nero bruno.

L'acqua-madre acetica, trattata ancora con 1 cc. di peridrol, dopo altri tre giorni, diluita con acqua, dette altri gr. 0,35 di prodotto nero, lavato e secco. Le acque acetiche, evaporate a pressione ridotta, lasciarono indietro uno sciroppo che non venne ulteriormente studiato. Il liquido distillato dava la reazione dell'acido peracetico e, sebbene debole, anche quella dei pirroli.

Esperienza 2ª. Si adoperarono 1 gr. di pirrolo e 3 gr. di peridrol. Dopo 7 giorni il liquido, che dava ancora la rezione dell'acido peracetico e quella dei pirroli, si diluì con acqua; il prodotto separato, lavato con acqua e secco, pesava gr. 0,97. Le acque madri acetiche vennero evaporate nel vuoto riscaldando su b. m.; e lo sciroppo rimasto, asciugato sopra acido solforico, venne ripreso con alcool. Si separa una sospensione colorata in rosso bruno,

(1) Quanto prima descriveremo altresì le ossidazioni del pirrolo effettuate dalle ossidasi, nonchè i prodotti che si formano per autossidazione del sale sodico del nitrosopirrolo.

la quale si raccoglie in filtro; il liquido limpido filtrato, per aggiunta di etere, separa nuovamente un pulviscolo simile al precedente. Evaporando il liquido sino a piccolo volume, rimane uno sciroppo aranciato che, con una traccia di succinimmide, si rapprende in cristalli. Il liquido acquoso acetico, distillato dalle acque madri, conteneva ancora acido peracetico, ma non dava più in modo sensibile la reazione dei pirroli.

Esperienza 3ª. Gr. 1 di pirrolo, diluito con egual volume di acido acetico glaciale e con molto etere, venne trattato con gr. 3 di peridrol, agitando e raffreddando con acqua.

In modo identico, gr. 1 di pirrolo, sciolto in molto etere, si trattò con gr. 3 di peridrol, ma senza aggiungere acido acetico. In entrambi i casi non si notò riscaldamento nè variazione di colore.

Dopo quattro giorni, i due liquidi vennero versati in capsule e lasciati evaporare all'aria: la soluzione acida era lievemente colorata e lasciò una massa gelatinosa nera, che, ripresa con acqua, lavata con acqua bollente, e seccata, pesava gr. 0,32. È solubile lentamente, ma solo parzialmente, in soda diluita.

Invece la preparazione senza acido acetico lasciò indietro un olio giallognolo che non venne ulteriormente esaminato.

Esperienza 4ª. A gr. 5 di pirrolo, sciolti in acido acetico glaciale e raffreddati con ghiaccio, vennero aggiunti, a piccole porzioni gr. 10 di peridrol; si lasciò due ore in presenza di ghiaccio e poi in bagno d'acqua a temperatura-ambiente. Il colore del liquido passò per tutte le sfumature, dal verde chiaro al verde scuro; nel domani aveva incominciato a separarsi una polvere nera, e dopo due giorni, si aggiunse acqua in eccesso; il prodotto venne raccolto su filtro e lavato prima con acqua e poi con alcool; secco, all'aria, pesava gr. 2. Le acque madri acetiche vennero evaporate in capsula a b. m. fino a consistenza sciropposa, riprese con poca acqua e filtrate a caldo. La sostanza nera, che in tal modo rimase indisciolta, pesava gr. 0,6; è solubile negli alcali e riprecipita con gli acidi.

Il filtrato venne nuovamente evaporato, e poi ripreso con acqua, trattato con nero animale a caldo e poi evaporato ancora a b. m. e finalmente in essiccatore. Dopo qualche tempo, incominciò a separarsi una sostanza cristallina, poco colorata in giallo sporco, la quale venne raccolta su filtro alla pompa, lavata con poca acqua e ricristallizzata da acqua bollente. Si ebbe così una polvere cristallina che a 159° fonde con sviluppo gassoso; ricristallizzata ancora, fonde a 164°, sempre con sviluppo gassoso; riscaldando ulteriormente, il liquido si colora in azzurro intenso. Di questa sostanza si dirà più sotto.

Esperienza 5ª. Gr. 10 di pirrolo (C. Erba), diluiti con circa 130 cc. di acido acetico glaciale, vennero trattati nel solito modo con gr. 20 di peridrol, lasciati in ghiaccio per circa 9 ore, e poi 6 giorni in bagno d'acqua a temperatura-ambiente. Trascorso questo tempo, si diluì con acqua, si raccolse

il prodotto su filtro e si lavò con acqua fino a che questa per evaporazione lasciava un residuo trascurabile: allora si lavò ripetutamente con alcool a freddo, e poi si lasciò asciugare all'aria e finalmente in essiccatore: pesava gr. 2,2. Le acque madri acetiche, intensamente colorate in giallo bruno, vennero concentrate a b. m. (nei vapori non si riscontrò acqua ossigenata), poi riprese con acqua, evaporate di nuovo ed infine riprese con altra acqua: si separò così una massa bruno-nera che, lavata con acqua e seccata all'aria, pesava gr. 3,2.

La porzione di 2,2 separata per la prima, posta in una calzetta di carta da filtro, venne esaurita a ricadere con alcool, rinnovando questo di ora in ora ed evaporando ogni volta l'alcool per vedere il residuo che lasciava. Dopo circa otto ore, l'alcool incominciò a ricadere incoloro e, per evaporazione, lasciò un lieve residuo costituito principalmente da pochissimo composto nero passato attraverso la carta da filtro insieme con traccie di olio colorate in giallo bruno. Il residuo rimasto nella calzetta si lasciò asciugare prima all'aria e poscia nel vuoto sopra acido solforico. Una parte di esso venne sciolta a freddo in soda caustica diluitissima; il liquido intensamente colorato in bruno nero venne filtrato con grande cura e quindi trattato con acido solforico diluito sino a che arrossava la carta di tornasole.

Il prodotto nero venne raccolto su filtro di carta indurita, lavato con molta acqua, lasciato asciugare all'aria e finalmente sopra acido solforico. Si ebbero così piccoli blocchi neri a frattura splendente, che a volte presentano come riflessi metallici giallognoli. Venne finamente triturato e poi tenuto nel vuoto sopra acido solforico sino a peso costante.

All'analisi fornì i seguenti risultati (1):

gr. 0.1758 di sostanza diedero gr. 0.3868 di CO_2 e gr. 0.0765 di acqua
» 0.1711 » » » 0.3749 » » 0.0744 »
» 0.1535 » » c.c. 20.2 di azoto a 7°.9 e 756 mm.
» 0.1412 » » » 18.5 » 12° e 757 »

(1) Ancora prima di queste abbiamo eseguito altre analisi, i risultati delle quali ci hanno fatto comprendere che si tratta di sostanze che bruciano con grandissima difficoltà. Così *da uno stesso campione* si ebbero i seguenti numeri:
gr. 0,0816 di sostanza diedero gr. 0,1711 di CO_2 e gr. 0,0336 di acqua;
» 0,1410 » » » 0,3030 » » 0,0570 »
» 0,1242 » » cc. 15,8 di azoto a 24° e 750 mm.

In 100 parti:

C	57,19	58,61	—
H	4,61	4,53	—
N	—	—	14,43

Nella seconda l'ossigeno si è fatto passare più a lungo che non nella prima; per le successive determinazioni di azoto fu necessario mescolare intimamente a parte la sostanza con ossido di rame prima di introdurla nel tubo a combustione.

In 100 parti:

C	60.01	59.76	—	—
H	4.87	4.87	—	—
N	—	—	15.91	15.63

La sostanza, riscaldata su lamina di platino, non fonde e incarbonisce senza mutare di aspetto. Riscaldata sul fondo di un tubo da saggio, manda vapori, in parte facilmente volatili ed in parte meno, che poi si condensano sulle pareti del tubo; una parte cristallizza, l'altra rimane sotto forma di goccie giallognole: tali vapori arrossano fortemente un fuscello di abete bagnato con acido cloridico.

Una piccola parte delle prime acque madri acetiche di lavaggio del prodotto nero separatosi per primo e colorate in giallo rossastro fu evaporata a b. m., e si notò separazione, anche alla superficie, di sostanza brunanera amorfa; un'altra porzione venne trattata con solfato sodico, ma non si osservò separazione apprezzabile di prodotto solido. Allora le rimanenti acque madri furono evaporate a bassa pressione e lasciarono indietro uno sciroppo trasparente, colorato in bruno, che si seccò nel vuoto sopra calce ed acido solforico. Anche questo sciroppo fornisce in modo marcatissimo la reazione dei pirroli.

Furono del pari evaporate nel vuoto anche le acque madri filtrate dal prodotto bruno-nero separato per secondo; e lo sciroppo residuo, trasparente e molto colorato, lasciato a se stesso, si rapprese in una massa cristallina impregnata di un liquido denso, da cui venne separata. I cristalli si raccolsero su filtro e si lavarono un paio di volte con poca acqua calda. Secchi, nel vuoto, si decompongono con sviluppo gassoso a, 157° e per ulteriore riscaldamento, la massa fusa si colora in azzurro, in modo identico al prodotto cui si è accennato nella esperienza 4ª; stemprato con acqua, colora intensamente in rosso un fuscello di abete bagnato con acido cloridico. Si tratta dunque della stessa sostanza. Il prodotto venne sciolto in alcool bollente, trattato con poco nero animale, ed il liquido limpido venne filtrato ed evaporato a piccolo volume. Per raffreddamento si separò un prodotto cristallino, lievemente colorato in giallognolo; decantate le acque madri, i cristalli vennero lavati ripetutamente con alcool caldo, poco per volta, ed infine asciugati nel vuoto sopra acido solforico. Per l'analisi venne finamente triturato e poi asciugato per circa tre quarti d'ora a 80°. All'analisi, fornì i seguenti numeri:

gr. 0.1613 di sostanza diedero gr. 0.3423 di CO_2 e gr. 0.1008 di acqua;
» 0.1559 » » » 0.3297 » » 0.0970 »
» 0.1799 » » c.c. 25.5 di azoto a 9°.8 e 747 mm.

In 100 parti:

	Trovato			Calcolato per $C_{12} H_{17} N_3 O_3$
C	57.88	57.68	—	57.37
H	7.00	6.97	—	6.77
N	—	—	16.82	16.73

La sostanza ingiallisce alla luce, e la sua soluzione acetica non si colora con acqua ossigenata. La soluzione alcoolica è instabile al permanganato. Sciolta in acqua calda e poi aggiungendo alla soluzione raffreddata alcune goccie di percloruro di ferro, si colora in bruno; dopo qualche tempo, si separa una polvere bruna insolubile in acqua ma che si scioglie negli alcali colorando il liquido intensamente in bruno; gli acidi la riprecipitano.

Fusa e sovrariscaldata con cautela, si colora intensamente in azzurro; riscaldata in tubo da saggio, come si è già detto, fornisce vapori che arrossano fortemente un fuscello di abete bagnato con acido cloridico.

La soluzione acetica evaporata a b. m. lasciò separare, insieme con sostanza inalterata, una polvere azzurro-violacea, che molto rassomiglia l'indaco ovvero alcuni suoi derivati.

Esperienza 6[1]. Gr. 7.5 e gr. 10.8 di pirrolo (Th. Schuchardt), diluiti rispettivamente con 50 e 75 c.c. di acido acetico glaciale, vennero trattati, nelle condizioni precedentemente descritte, con gli uguali pesi di peridrol e si lasciarono per otto ore in ghiaccio. Nel domani i liquidi bruni si erano rappresi in una massa nera gelatinosa, e si tennero ancora circa tre giorni in acqua a temperatura-ambiente. Trascorso questo tempo, si raffreddarono nuovamente con ghiaccio e si aggiunsero rispettivamente altri c.c. 15 e c.c. 25 di acido acetico e gr. 7.5 e 10.8 di peridrol, lasciando ancora otto ore in ghiaccio e successivamente quattro giorni a temperatura-ambiente. La reazione dell'acqua ossigenata era sempre manifesta e, trascorso questo, tempo i due liquidi vennero mescolati, diluiti con molta acqua e poi lasciati per qualche tempo a sè in modo che il precipitato si raccogliesse bene e potesse venire meglio filtrato.

Il prodotto, raccolto su filtro, lavato con acqua fredda fino a che passò del tutto incolore, venne seccato prima all'aria e poscia sopra acido solforico: pesava gr. 5.4. Si pose in calzetta di carta da filtro e si bollì a ricadere per 8-10 ore con alcool, vale a dire fino a che questo ricadeva scolorato. Il peso del prodotto si ridusse a gr. 4.5. Si sospese allora la sostanza in soda caustica diluitissima e si lasciò così per un giorno ed una notte, dopo di che la soluzione venne filtrata e riprecipitata con acido solforico diluito, adoperando il tornasole come indicatore. Il prodotto venne accuratamente lavato con acqua, asciugato, polverizzato e quindi mantenuto su acido solforico nel vuoto sino a peso costante. Polvere nerissima come le precedenti, che all'analisi fornì i seguenti risultati:

gr. 0.1950 di sostanza diedero gr. 0.4241 di CO_2 e gr. 0.0814 di acqua;
» 0.1315 » » c.c. 17.4 di azoto a 11°.2 e 750 mm.

In 100 parti:

C	59.31
H	4.68
N	15.68

L'acqua madre acetica, da cui venne separato il nero di pirrolo, si concentrò a bassa pressione; e lo sciroppo bruno che rimane fu seccato su acido solforico e calce. Bollendo tale residuo con etere, questo lascia a sua volta, per evaporazione, uno sciroppo, pure rosso bruno, che lentamente cristallizza ed ha tutto l'aspetto della succinimmide.

Esperienza 7ª. Gr. 10 di pirrolo (regalati dal prof. Plancher), diluiti con 110 c.c. di acido acetico glaciale, furono trattati, seguendo le solite cautele, con gr. 30 di peridrol e lasciati in ghiaccio per alcune ore e poi a temperatura-ambiente. Il mattino successivo, dal liquido colorato in bruno scuro si era separata una polvere nera. Dopo circa 3 giorni, era ancora presente acido peracetico, e si divise il liquido in due porzioni: l'una venne diluita con acqua in eccesso mentre l'altra si lasciò a se stessa per altri quattro giorni. In quest'ultima si notò che, mentre il composto nero separatosi andava lentamente ridisciogliendosi, il colore bruno scuro del liquido sovrastante volgeva verso il rosso bruno, in piccolo spessore con tendenza al giallo.

La porzione del nero separata dalla prima metà del liquido venne raccolta sopra filtro e lavata con acqua bollente Asciugata prima all'aria e poi nel vuoto, pesava gr. 1.6; le acque madri, evaporate a pressione ridotta, lasciarono uno sciroppo rosso bruno. Il prodotto nero venne quindi esaurito a ricadere per otto ore con alcool e, dopo asciugato all'aria, venne disciolto in soda diluitissima: i granuli dalla polvere, da prima rigonfiarono e poi lentamente passarono in soluzione. In questo caso, a differenza dei precedenti, la soluzione alcalina filtrata venne *agitata con nero animale* e poi filtrata di nuovo: il liquido limpido così ottenuto si acidificò con acido cloridrico adoperando il metilorange come indicatore. Il nero separatosi venne lavato con molta acqua, asciugato all'aria, polverizzato e quindi tenuto sopra acido solforico sino a peso costante.

gr. 0.2237 di sostanza diedero gr. 0.4769 di CO_2 e gr. 0.0860 di acqua;
» 0.1128 » » c.c. 14.2 di azoto a 9°.1 e 762 mm.;
» 0.1254 » » » 15.7 » 8°.1 e 765 »

Da cui in 100 parti:

C	58.14
H	4.31
N	15.27 - 15.30

La seconda porzione del liquido, vale a dire quella che rimase più a lungo a contatto col peridrol, venne del pari lavata con acqua bollente ed asciugata: pesava gr. 1.55. Venne esaurita con alcool in apparato ad estrazione, sciolta in soda diluitissima e, come la precedente, trattata con nero animale a freddo, filtrata, riprecipitata con acido cloridrico e poi lavata con acqua e seccata sopra acido solforico sino a costanza di peso.

gr. 0.1813 di sostanza diedero gr. 0.3852 di CO_2 e gr. 0.0704 di acqua;
» 0.1389 » » c.c. 18.2 di azoto a 10°.2 e 743 mm.
» 0.3258 » » gr. 0.05054 di azoto (metodo di Kjeldahl).

In 100 parti:

C	57.95
H	4.35
N	15.44 - 15.51

Le acque madri acetiche di questa porzione di nero di pirrolo vennero evaporate a b. m. fino a consistenza di sciroppo; riprendendo con acqua, si separò una polvere bruna che fu raccolta su filtro e lavata accuratamente con acqua. La sostanza così ottenuta venne sciolta in soda diluitissima; il liquido, intensamente colorato in bruno rossastro trattato a freddo con nero animale, filtrato ed acidificato con acido cloridico, adoperando il tornasole come indicatore. Il precipitato bruno-rossastro si raccolse su filtro e si lavò con molta acqua.

Il prodotto secco aveva il solito aspetto di blocchetti molto lucenti a frattura concoide. La polvere è marrone-scura. Seccato nel vuoto sopra acido solforico sino a peso costante, fornì all'analisi i seguenti numeri:

gr. 0.1631 di sostanza diedero gr. 0.3303 di CO_2 e gr. 0.0713 di acqua;
» 0.1224 » » c.c. 14.7 di azoto a 10°. 2 748 mm.

In 100 parti:

C	55,23
H	4,90
N	14,25

L'immide succinica, che cristallizza abbondantemente, insieme con altri prodotti, dagli sciroppi che si hanno evaporando i liquidi acetici da cui si separò il nero di pirrolo, venne purificata da benzolo bollente, adoperando nero animale per liberarla da poco olio giallognolo. Si ottiene così sotto forma di cristalli incolori che, polverizzati, seccati sopra acido solforico e poi per una mezz'ora in stufa a 80°, fondono a 125°.

All'analisi fornì i seguenti numeri:

gr. 0.1824 di sostanza diedero c.c. 21.6 di azoto a 10°. 5 755 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_4 H_5 NO_2$
N	14.17	14.14

Esperienza 8ª. Come tutto lascia intendere, nella formazione del nero di pirrolo prendono parte più molecole di quest'ultima sostanza; e siccome il pirrolo in mezzi acidi ha tendenza a dare polimeri, abbiamo giudicato opportuno, tanto per meglio orientarci, di ossidare con acido peracetico anche il *tripirrolo* del Dennstedt; si trattava insomma di vedere se anche questa sostanza, sottoposta allo stesso trattamento, fosse in grado di fornire prodotti analoghi a quelli che si ottengono dal pirrolo direttamente.

Il tripirrolo fu preparato secondo le indicazioni del Dennstedt. Una porzione venne sciolta in etere e trattata con poco peridrol: non si notò nè riscaldamento nè variazione di colore, e solamente nel domani il liquido aveva assunto una colorazione giallognola.

Un'altra porzione di tripirrolo venne sciolta in acido acetico glaciale, e del pari trattata con un lieve eccesso di peridrol; non si notò il riscaldamento che si verifica nel caso del pirrolo, ed il colore del liquido passò al verdastro che nel domani divenne bruno-chiaro.

La base amorfa che come prodotto secondario si separa con ammoniaca nella preparazione del tripirrolo, per azione del peridrol in soluzione acetica si colorò in verde smeraldo e, successivamente in bruno, rossastro.

Sempre per avere qualche dato di più, abbiamo preso in esame anche il comportamento di un altro prodotto. Ancora una ventina di anni or sono, uno di noi ha trovato che il pirrolo, per azione della formaldeide, si trasforma immediatamente in una massa amorfa di color bianco giallastro. Ad 1 c.c. di pirrolo, sciolto in acido acetico glaciale e ben raffreddato, si aggiunge 1 c.c. di formaldeide al 40 %; il liquido si riscalda, ingiallisce e, dopo poco tempo, si separa il prodotto. Una parte della sostanza, insieme con l'acido acetico madre, lasciata all'aria, poco per volta si colora in roseo e poi in rosso che ha tutto l'aspetto del rosso di pirrolo, e finalmente in bruno intenso. Non venne ulteriormente esaminata.

Ad una seconda porzione del prodotto di condensazione, sempre in presenza di acido acetico, si aggiunse peridrol. Il colore divenne sempre più scuro; si ebbe cura di constatare di quando in quando la presenza di acido peracetico, e, dopo qualche giorno, si aggiunse un'altra piccola quantità di peridrol. In seguito il prodotto venne raccolto su filtro; le acque madri, fortemente colorate, dopo alcuni giorni incominciarono a scolorirsi e vennero buttate. Il prodotto solido, accuratamente lavato con acqua, è d'un rosso bruno intenso; si scioglie quasi completamente in soda diluita e viene riprecipitato dall'acido acetico sotto forma di fiocchi bruno-rossastri. Per riscaldamento questi dànno vapori che arrossano un fuscello di abete bagnato con acido cloridrico. Il loro studio non è ancora finito.

Il nero di pirrolo, ottenuto secondo le preparazioni descritte in principio, si presenta sotto forma di una polvere nerissima, insolubile in quasi tutti i solventi. A lungo andare si scioglie un poco in piridina, ma non si può dire

se si tratti di un processo di salificazione. Si scioglie invece negli alcali e nell'ammoniaca, in modo analogo a quanto fanno le melanine naturali; e si comprende che, al pari di queste, esso non può fornire i soliti amminoacidi che si ottengone nella demolizione della molecola degli albuminoidi; invece, come fanno le melanine, per riscaldamento dà, insieme con prodotti piridici, sostanze che arrossano fortemente una scheggia di abete bagnata con acido cloridrico; senza dubbio, prodotti pirrolici ed indolici. Le melanine forniscono, in determinate condizioni, anche nitrile succinico; il prodotto da noi ottenuto, per ulteriore azione dell'acido peracetico, passa lentamente in soluzione e dà un miscuglio di prodotti fra cui rinvenimmo l'immide succinica. Come abbiamo posto in rilievo ancora nella prima Nota, sono interessanti i mutamenti di colore che la soluzione dell'acido peracetico subisce in presenza di nero di pirrolo; il liquido si fa dapprima rosso-bruno, poi rosso-aranciato e finalmente giallo con lieve fluorescenza verde: in una parola, i cambiamenti di colore che i capelli neri subiscono per trattamento con acqua ossigenata. Anche in questi casi la tinta passa per il rossastro, per finire al biondo.

Anche la loro composizione è in accordo col fatto notato da Hofmeister, che cioè *nelle melanine naturali il rapporto atomico non si scosta molto dal valore*

$$C : H : N = 5 : 5 : 1 .$$

Infatti, prendendo in esame i dati che si riferiscono ai prodotti descritti nelle esperienze 5ª e 6ª, si hanno i valori approssimati

$$C : H : N = 5 : 4.87 : 1$$

Si accostano pure i dati che si riferiscono alla esperienza 7ª; ma questi non possono venir utilizzati senz'altro, giacchè in questo caso le soluzioni alcaline dei prodotti vennero trattate con nero animale e perciò non si può escludere, come non raramente avviene, che queste sostanze non abbiano lievemente alterato la loro composizione. Che poi i trattamenti con i varî reattivi possano portare variazioni anche nella composizione delle melanine naturali, è stato posto in rilievo da più di uno sperimentatore, anche senza tener conto del fatto che in questo caso è molto difficile di liberare i veri pigmenti, colorati, da piccole quantità di altre sostanze che li accompagnano ovvero che si formano in seguito ai varî trattamenti. Non solo: ma uno dei migliori conoscitori di questo gruppo di sostanze, Fr. Samuely (1), ritiene che perfino l'azione degli alcali, nella preparazione delle melanine dai tessuti naturali, conduca inevitabilmente a prodotti modificati; l'azione degli alcali infatti, a seconda della concentrazione e della durata, si sottrae ad ogni controllo metodico. D'altra parte bisogna guardarsi anche dall'uso esclusivo degli acidi, secondo il processo di von Fürth e Jerusalem, perchè è noto che dagli albu-

(1) E. Abderhalden, *Handbuch d. biochem. Arbeitsmethoden* (1909), vol. II, pag. 767.

minoidi, in seguito all'azione idrolitica degli acidi, si formano anche sostanze nere, i così detti acidi melanoidinici, che a seconda della loro quantità precipitano amorfi ovvero rimangono disciolti nel liquido idrolizzante. Questi corpi, che sono di natura acida, passano facilmente in soluzione per azione degli alcali, e si comportano come gli stessi acidi melaninici che per azione degli alcali si formano dai veri pigmenti colorati.

Naturalmente, dai dati analitici avuti noi ci siamo guardati bene dal voler calcolare delle formole; ciò sarebbe perfettamente ozioso perchè mancano ancora molti dati. Però fino da ora si può porre in rilievo un fatto: siccome si parte dal pirrolo in cui il rapporto atomico ha il valore: C : H : N = 4 : 5 : 1 e si arriva a composti per i quali il rapporto si accosta ai numeri C : H : N = 5 : 5 : 1, ne consegue che nella formazione di questi prodotti colorati, oltre a molecole intere di pirrolo, hanno dovuto anche concorrere atomi di carbonio provenienti dalla demolizione di altri anelli pirrolici (a meno che non si tratti di omologhi del pirrolo, come può darsi avvenga nei prodotti naturali). Come avvenga questo fatto, lo dimostreranno le ulteriori esperienze che abbiamo in corso; e, fra altro, è anche per questo che noi abbiamo ossidato con acido peracetico il prodotto di condensazione del pirrolo con la formaldeide.

Un altro fatto è meritevole di essere posto in rilievo. Che le melanine si formino in seguito a processi di ossidazione di composti ciclici provenienti dagli albuminoidi, è stato ammesso, ancora alcuni anni or sono, da Fr. Samuely, e le nostre ricerche rendono probabile che tali composti ciclici sieno pirrolo ovvero suoi omologhi; non solo, ma le ulteriori esperienze hanno pure assodato che nell'ossidazione del pirrolo (come già lo scorso anno uno di noi aveva ammesso), oltre che il nero di pirrolo, si formano anche altre sostanze variamente colorate (che noi forse non riuscimmo finora ad isolare completamente), la cui composizione è molto affine e che con tutta probabilità rappresentano altrettanti prodotti di ossidazione e forse, in parte, di idrolisi. I seguenti numeri ne dànno qualche esempio:

	colori neri	bruno	rosso marrone	bianco giallognolo
C	60.01 — 58.14	58.18	55.23	57.68
H	4.87 — 4.31	4.87	4.90	6.97
N	15.91 — 15.27	15.22	14.25	16.82

È inoltre interessante il fatto che l'ultima sostanza, quella bianco-giallognola che fonde a 164°, ha una grande tendenza a fornire *prodotti colorati in azzurro*. Come è noto, non sono infrequenti in natura i pigmenti che possiedono questo colore, ed uno di noi ha veduto, poco tempo fa, in una casa in Firenze, un magnifico gatto di Angora che aveva una pupilla bruna e l'altra azzurra.

Ancora non abbiamo studiato i caratteri e le proprietà chimiche del nero di pirrolo e, tanto meno, quelli delle sostanze che insieme con esso si

formano: per mancanza di tempo, finora abbiamo dovuto limitarci ad eseguire soltanto qualche saggio preliminare.

Una piccola quantità di soluzione alcalina di nero di pirrolo venne trattata con eccesso di polvere di zinco; il colore del liquido scomparisce quasi del tutto e, dopo filtrazione, all'aria lentamente ricomparisce. La soluzione alcalina di nero di pirrolo, per prolungata ebollizione, svolge ammoniaca. Bollita con anidride acetica, non muta d'aspetto; ma, dopo poco tempo, il prodotto non si scioglie più negli alcali diluiti e nemmeno in piridina. Trattando la soluzione alcalina con cloruro di benzoile, non si separa prodotto solido, ed il liquido non muta di colore. Anche agitando la soluzione sodica con solfato di metile nulla si separa. Si è già accennato prima che il nero di pirrolo, per azione dell'acqua ossigenata in soluzione acetica, passa lentamente in soluzione; si ottiene un miscuglio di prodotti, fra cui venne caratterizzata l'immide succinica. La soluzione alcalina viene ossidata a freddo anche dal permanganato di potassio; da un piccolo saggio eseguito si è ottenuto in tal modo un olio giallognolo che non tarda a rapprendersi in cristalli. Anche qui si tratta del miscuglio di almeno due prodotti, di cui uno è molto solubile in etere, e l'altro assai poco; quest'ultimo, seccato su piastra porosa, fonde verso 126°. Non vennero ulteriormente esaminati.

Allo scopo di estendere la ricerca, abbiamo giudicato opportuno di prendere in esame anche altri prodotti di ossidazione colorati che il pirrolo può fornire. Com'è noto, Ciamician e Silber [1], nell'autossidazione del pirrolo alla luce, ottennero immide succinica e derivati cristallini $C_{12}H_{14}N_2O_5$ insieme con prodotti catramosi e carboniosi; siccome gli autori non si sono occupati di questi ultimi prodotti, che sono quelli che a noi interessavano, così abbiamo esposto alla luce circa 20 grammi di pirrolo, in bottiglie a tappo smerigliato piene di ossigeno ed in presenza di poca acqua, dal 7 luglio al 12 ottobre dello scorso anno.

La sostanza solida venne raccolta su filtro, ed il liquido di lavaggio, concentrato a b. m., lasciò indietro uno sciroppo che non venne ulteriormente esaminato. Il prodotto rimasto sul filtro venne sospeso in acqua bollente e poi lavato sino a che il liquido passava quasi scolorito; il residuo insolubile fu seccato nel vuoto e quindi esaurito con alcool bollente in apparecchio a ricadere sino a che l'alcool passava incoloro; l'operazione durò circa 4 ore.

Il prodotto rimasto indisciolto si presenta sotto forma di una massa amorfa che dà una polvere bruna. Pesava circa 6 grammi. Riscaldata su lamina di platino, rigonfia ed annerisce mandando fumi che arrossano un fuscello di abete bagnato con acido cloridrico; riscaldata sul fondo di un tubo da saggio, dà fumi che si condensano in goccie giallo-brune che hanno odore di ammoniaca e di basi piridiche. Insolubile nei varî solventi, si scioglie

[1] Questi Rendiconti (1912), 1° sem., pag. 619.

invece con facilità negli alcali e nell'ammoniaca. Una porzione del prodotto venne triturata con poco alcool, posta su filtro e trattata su filtro stesso con soda diluitissima; il liquido che passa, intensamente colorato in bruno, venne filtrato nuovamente e quindi acidificato con acido solforico diluito, adoperando il metilorange come indicatore. Il prodotto bruno che si è separato venne lavato con molta acqua, seccato su acido solforico, triturato e poi tenuto in essiccatore fino a costanza di peso.

gr. 0.1627 di sostanza diedero gr. 0.3471 di CO_2 e gr. 0.0708 di acqua;
» 0.1618 » » c.c. 21 di azoto a 14°.2 e 750 mm.

In 100 parti:

C	58.18
H	4.87
N	15.22

Come si vede, la composizione ed i caratteri di questa sostanza si accostano molto a quelli precedentemente descritti. Naturalmente noi non vogliamo azzardare ipotesi che sarebbero per lo meno premature; ci limiteremo quindi ad accennare che la formazione di questo pigmento colorato per azione dell'ossigeno e della luce sul pirrolo forse non è estranea all'imbrunimento che subisce la pelle sotto l'influenza dei raggi solari.

Si intende che noi non ci siamo dati cura di studiare anche i prodotti cristallini che contemporaneamente si formano, giacchè tale ricerca non presentava per noi interesse.

Una volta esaminati così sommariamente i derivati che fornisce il pirrolo, sarebbe stato nostro desiderio di sottoporre allo stesso trattamento anche gli omologhi del pirrolo, allo scopo di determinare l'influenza che la posizione ed il numero dei sostituenti esercitano sulla natura dei prodotti che si formano.

Ma anche qui le ricerche rimasero incomplete perchè non avevamo a nostra disposizione (e ci mancò anche il tempo per preparare) i derivati monometilati; dovemmo perciò limitarci allo studio dei due dimetilpirroli, lo asimmetrico e quello simmetrico, che ottenemmo dall'etere acetacetico secondo le prescrizioni date dallo Knorr.

Grammi 5 di *2-4-dimetilpirrolo*, diluiti con 50 c.c. di acido acetico glaciale, vennero trattati nel solito modo con gr. 12.5 di peridrol, raffreddando con ghiaccio; il colore del liquido passò presto al giallo aranciato, e dopo un paio d'ore, era rosso-bruno intenso. Il mattino seguente non aveva sensibilmente mutato, non precipitava per aggiunta di acqua e nemmeno con solfato sodico. Trascorso qualche giorno, si aggiunse un'altra piccola quantità di peridrol e si evaporò in capsula a b. m. Il colore passò al giallognolo, e la sostanza non tardò a rapprendersi, per raffreddamento, in una massa cristallina che venne raccolta su filtro e lavata con qualche goccia d'acqua. Ricristallizzata

un paio di volte con acqua bollente e finalmente una volta al benzolo, si presenta sotto forma di cristalli incolori che, asciugati in stufa a 90°, fondono a 138° con sviluppo gassoso, che verso 160° diventa tumultuoso. All'analisi diede i seguenti numeri:

gr. 0.1764 di sostanza diedero c.c. 15.4 di azoto a 9°.7 e 749 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_6H_{13}NO_2$
N	10.39	10.68

La soluzione alcalina del composto, trattata con poco solfato di rame, si colora intensamente in azzurro. Evidentemente si tratta dell'amminoacido, ancora sconosciuto,

$$CH_3 . CH(NH_2) . CH_2 . CH(CH_3) . COOH,$$

formatosi in seguito ad apertura dell'anello pirrolico. Lo sviluppo gassoso, che si osserva quando si fonde, è dovuto senza dubbio a perdita di acqua, con formazione della corrispondente anidride.

Il *2-5-dimetilpirrolo* venne sottoposto allo stesso trattamento e nelle medesime condizioni; per 5 gr. di pirrolo si adoperarono gr. 10 di peridrol. Il mattino seguente il liquido ha assunto un colore bruno-rossastro, e dopo due giorni, venne diluito con acqua, ma non si separò nessuna sostanza. Aggiungendo solfato sodico, si ebbe invece una resina rosso-bruna, che non venne studiata.

Ne segue che nessuno dei due dimetilpirroli esaminati fornisce composti che presentino analogia col nero di pirrolo.

Per trattamento dell'*α-metilindolo* con peridrol in soluzione acetica si ebbe un prodotto che, purificato dall'alcool, si presenta in cristalli gialli che fondono verso 208°. È identico al composto preparato dal Plancher per ossidazione dell'α-metilindolo con soluzione eterea di acqua ossigenata (1).

gr. 0.1803 di sostanza diedero cc. 15.8 di azoto a 14° e 746 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $(C_9H_8)_2O$
N	10.23	10.14

Anche l'*indolo*, a parità di condizioni, dà un composto che rassomiglia al precedente e che non esaminammo ulteriormente, essendosi il prof. Plancher riservato lo studio di tali sostanze. Anche in questo caso a noi bastava di aver stabilito che questi due indoli forniscono prodotti che, almeno nell'aspetto, non hanno analogia col nero di pirrolo.

(1) Questi Rendiconti, vol. XX (1911), 1° sem., pag. 453.

Chimica. — *Ricerche sui composti del molibdeno pentavalente* (1). Nota di G. A. Barbieri, presentata dal Socio G. Ciamician.

Quasi tutti i composti del molibdeno pentavalente sono sali doppî e appartengono o al tipo $Mo^{v}OX_3 . RX$ o al tipo $Mo^{v}OX_3 . 2RX$. Essi contengono il radicale trivalente $Mo^{v}O$ detto *molibdenile* (2) che corrisponde ai radicali $Cr^{v}O$ (3), $V^{v}O$, $Nb^{v}O$, $Ta^{v}O$.

Studiando i composti cui dà origine il pentossido idrato di molibdeno con l'acido formico e con l'acido ossalico, io ho ottenuto alcuni sali doppî che appartengono ai nuovi tipi

$$Mo^{v}O_2X . RX \qquad Mo^{v}O_2X . 2RX \qquad 2Mo^{v}O_2X . 3RX .$$

Questi sali doppî differiscono da quelli di molibdenile perchè contengono il nuovo radicale monovalente $Mo^{v}O_2$. Esso corrisponde al radicale $V^{v}O_2$ contenuto in varî composti dell'acido vanadico con gli acidi fluoridrico, ossalico e citrico (4), p. es. in $VO_2Fl . 2KFl$; ed è isomero col radicale $Mo^{vi}O_2$ bivalente che si trova in alcuni derivati dell'anidride molibdica, p. es. nel composto $Mo^{vi}O_2Fl_2 . 2KFl$.

Per distinguerlo dal suo isomero, e per facilitare la denominazione dei composti descritti in questa Nota, chiamerò il nuovo radicale $Mo^{v}O_2$, *molibdile*.

Formiati.

Nella letteratura non si trova alcun cenno relativo a formiati di molibdeno.

Io ho constatato che il pentossido idrato di molibdeno si scioglie facilmente nell'acido formico, e che la soluzione rosso-bruna, così ottenuta, non cristallizza per evaporazione, ma che, da essa, per aggiunta di un eccesso di formiato ammonico o di formiato potassico, si possono avere formiati doppî ben cristallizzati.

Formiato doppio di molibdile e ammonio

$$2Mo^{v}O_2HCOO . 3HCOONH_4 .$$

Questo composto si ottiene con buon rendimento operando come segue: 20 gr. di cloruro doppio di molibdenile e ammonio $MoOCl_3 . 2NH_4Cl$. pre-

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale dell'Università di Ferrara.

(2) Peter Klason, Berichte 34_{148} (1901).

(3) R. F. Weinland, Berichte 38_{3784} (1905); 39_{4042} (1906).

(4) G. A. Barbieri, Rendiconti Accad. Lincei, 24, 1^{o}_{784} (1915).

parato secondo le indicazioni di P. Klason (1), vengono sciolti in acqua; si filtra, se occorre, per eliminare traccie di bleu di molibdeno; poi si aggiunge carbonato ammonico in sostanza fino a precipitazione completa del molibdeno pentavalente come carbonato basico.

È vantaggioso di adoperare il carbonato ammonico invece dell'ammoniaca, perchè, mentre il carbonato basico è un precipitato polveroso che si può separare e lavare alla pompa, il pentossido idrato di molibdeno, che si ha con l'ammoniaca, è invece gelatinoso, come l'idrato ferrico, e dà facilmente soluzioni colloidali.

Il precipitato, ottenuto col carbonato ammonico, viene sciolto a caldo in 30 cc. di acido formico di densità 1,2; si aggiungono, a poco a poco, da 25 a 30 gr. di carbonato ammonico per neutralizzare una gran parte dell'acido, e si concentra a fiamma diretta fino a cristallizzazione incipiente. Nel liquido concentrato si forma, per lento raffreddamento, un abbondante deposito rosso-aranciato, costituito da bei cristalli tabulari, trasparenti, a contorno esagonale, che vengono spremuti alla pompa, lavati con alcool metilico e seccati all'aria fra carta da filtro. L'analisi di questo composto non presentò alcuna speciale difficoltà.

gr. 0,5244 di sostanza, calcinati al rosso-scuro, diedero gr. 0,2828 di anidride molibdica;

gr. 0.5386 di sostanza, trattati con soda caustica, liberarono ammoniaca corrispondente a cc. 30,5 di soluzione di acido solforico $\frac{n}{10}$;

gr. 0,4934 di sostanza diedero gr. 0,2030 di CO_2 e gr. 0,1502 di acqua.

Da questi risultati si calcolano i seguenti rapporti atomici:

$$\frac{Mo}{N} = \frac{1}{1,5}\ ,\ \frac{Mo}{C} = \frac{1}{2,49}\ ;$$

ossia si deduce che, per due atomi di molibdeno, il composto contiene tre molecole di ammoniaca e cinque residui formici.

I risultati analitici, riferiti a cento parti, conducono alla formula

$$2\,MoO_2\,HCOO\,.\,3\,HCOO\,NH_4\,.$$

	Trovato	Calcolato
Mo	35,95	35,89
N	7,91	7,86
C	11,23	11,22
H	3,40	3,21

(1) Loc. cit.

Il formiato di molibdile e ammonio si scioglie nell'acqua, con colorazione rosso-bruna: nell'alcool è insolubile. Le sue soluzioni acquose intorbidano, lentamente a freddo, rapidamente a caldo, e depositano una sostanza giallastra, amorfa, che è probabilmente un sale basico. Se si acidifica con acido formico, l'intorbidamento non si produce. In presenza di molto acido formico e formiato ammonico, il formiato doppio può venire ricristallizzato dalle sue soluzioni acquose. Esso dà tutte le reazioni dei composti del molibdeno pentavalente.

Con ammoniaca diluita dà pentossido-idrato di molibdeno; con soda o potassa caustica, a caldo, dà biossido idrato di molibdeno, mentre una parte del molibdeno, contenuto nel composto, passa in soluzione come molibdato.

Nell'acido cloridrico concentrato si scioglie con colorazione verde, e, saturando la soluzione con acido cloridrico gazoso, precipita il cloruro doppio di molibdenile e ammonio $MoOCl_3 . 2NH_4Cl$, in bei cristalli verdi.

Nelle soluzioni dei solfocianuri alcalini si scioglie con colorazione rossa, che, per aggiunta di acido cloridrico diluito, passa al violetto porpora.

In una soluzione calda e concentrata di cianuro potassico, si scioglie con colorazione verde: la soluzione, evaporata a bagno-maria, diventa giallo-bruna, e deposita il composto [1] $K_4Mo^{VI}(CN)_8 . 2H_2O$ sotto forma di squamette gialle.

In una soluzione di cianuro potassico e potassa caustica si scioglie a freddo con colorazione turchina, che, per aggiunta di potassa caustica in sostanza, diventa violetta, mentre si deposita il composto [2] $4KCN . Mo^{IV}O_2 . 6H_2O$ in bellissimi cristalli rosso-violetti.

Formiato di molibdile e potassio
$2Mo^{V}O_2HCOO . 3HCOOK$.

Si prepara come il sale di ammonio. 20 gr. di cloruro doppio di molibdenile e potassio vengono trattati con la quantità calcolata di carbonato potassico: il precipitato viene sciolto in 30 cc. di acido formico di d. 1,20; si aggiungono circa 30 gr. di carbonato potassico e si concentra. Il formiato doppio di molibdile e potassio, che si separa per raffreddamento, è una sostanza di colore rosso-roseo, cristallizzata in aghi.

gr. 0,3242 di sostanza diedero, alla calcinazione, gr. 0,2316 di residuo (molibdato acido di potassio);
gr. 0,8016 di sostanza diedero gr. 0,3800 di anidride molibdica;
gr. 0,3126 di sostanza diedero gr. 0,1146 di CO_2 e gr. 0,0240 di H_2O.

(1) A. Chilesotti, Gazz. chim., 34, II_{497} (1904).
(2) K. A. Hofmann e v. der Heider, Zeitschr. f. anorg. Chem. 12_{277} (1896).

	Trovato	Calcolato per $2MoO_2HCOO.3HCOOK$
$K_2O + MoO_3$	71,44	71,75
Mo	31,82	32 09
K	19,67 (per differenza)	19,60
C	9.99	10,02
H	0,86	0,84

Con l'acqua e i reagenti il formiato di molibdile e potassio si comporta come il sale di ammonio.

Formiato di molibdile, sodio ed esametilentetrammina

$2Mo^{VI}O_2HCOO . 2HCOOHC_6N_4H_{12} . HCOONa$.

Quando si tenta di preparare il sale di sodio nelle stesse condizioni nelle quali si ottengono i composti precedenti, si ha un liquido rosso-scuro incristallizzabile. Se ad esso si aggiunge una soluzione concentrata di formiato di esametilentetrammina, si ottiene tosto un precipitato costituito da aghi finissimi rossastri, nel quale sono contenuti molibdeno, acido formico, sodio ed esametilentetrammina.

gr. 0,4606, trattati secondo Kjeldhal, neutralizzarono cc. 45,7 di una soluzione di acido solforico $\frac{n}{10}$;

gr. 0,5960 di sostanza diedero gr. 0,2159 di anidride molibdica;
» 0 9728 » » » 0,0856 di Na_2SO_4;
» 0,2672 » » » 0,2544 di CO_2 e gr. 0,0974 di H_2O.

	Trovato	Calcolato
Mo	24,15	24 43
N	13,90	14,26
Na	2,85	2,92
C	25,97	25,95
H	4,08	3,98

Formiato di molibdile ed esametilentetrammina

$Mo^{V}O_2HCOO . HCOOHC_6N_4H_{12} . 3H_2O$.

Ad una soluzione di pentossido-idrato di molibdeno in acido formico concentrato si aggiunge esametilentetrammina in sostanza finchè se ne scioglie; dopo alcun tempo, si separa una sostanza di color giallo-arancio cristallizzata in aghi, che nell'acqua si decompone facilmente.

gr. 0,4432 di sostanza diedero gr. 0,1562 di anidride molibdica;

» 0,3776 di sostanza, trattati secondo Kjeldhal, neutralizzarono cc. 37,2 di una soluzione di acido solforico $\frac{n}{10}$;

» 0,2844 di sostanza diedero gr. 0,2404 di CO_2 e gr. 0,1316 di H_2O.

	Trovato	Calcolato
Mo	22,98	23,25
N	13,79	13,57
C	23,05	23,25
H	5,17	5,12

Il composto, scaldato a 100° nella stufa ad acqua, subisce una perdita del 13,18 % (calcolato per $3H_2O$ 13,07).

Ossalati.

Alcuni ossalati complessi del molibdeno pentavalente sono stati descritti da G. Bailhache (1). Essi corrispondono alla formula

$$R_2O \cdot Mo_2O_5 \cdot 2C_2O_3 \cdot 4H_2O \qquad R = K, NH_4, {}^1/_2 Ba.$$

È noto che l'acido vanadico forma, con gli ossalati alcalini, sali complessi del tipo

$$3R_2O \cdot V_2O_5 \cdot 4C_2O_3 \cdot nH_2O \qquad R = K, NH_4, Na,$$

e che gli ossalati complessi cui dà origine l'acido niobico corrispondono alla formula

$$3K_2O \cdot Nb_2O_5 \cdot 6C_2O_3 \cdot nH_2O \qquad R = K, NH_4, Na, Rb.$$

Era presumibile che il molibdeno pentavalente potesse dare ossalati più ricchi in acido ossalico che non i composti di Bailhache, e che si avvicinassero maggiormente agli ossalati di vanadio e di niobio. In realtà io non ho potuto ottenere che composti del tipo

$$2R_2O \cdot Mo_2O_5 \cdot 3C_2O_3 \cdot 2H_2O \qquad R = K, NH_4.$$

Ossalato di molibdile e ammonio

$$2(NH_4)_2O \cdot Mo_2O_5 \cdot 3C_2O_3 \cdot 2H_2O$$

ovvero $(Mo^vO_2)_2C_2O_4 \cdot 2(NH_4)_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$.

Il pentossido-idrato di molibdeno si scioglie facilmente nelle soluzioni di acido ossalico. Aggiungendo un grande eccesso di ossalato di ammonio, si ha un liquido rosso-bruno, dal quale non cristallizza che ossalato di am-

(1) Compt. rend. 135_{862} (1962).

monio. Tentativi di precipitare con alcool il composto di molibdeno esistente in soluzione non diedero buoni risultati. Si ottiene invece un ossalato doppio allo stato solido, evaporando a secchezza la soluzione a bagno di sabbia, scaldando verso i 110° il residuo ed estraendo poi con acqua, a freddo, l'ossalato di ammonio in eccesso. Resta una polvere microcristallina color cannella, costituita da squamette lucenti, che nell'acqua è lentamente solubile.

Il prodotto, lavato ripetutamente con acqua, venne sottoposto ad analisi dopo di essere stato seccato a 100° sino a peso costante:

gr. 0,6030 di sostanza diedero gr. 0,2766 di anidride molibdica;

» 0,7808 di sostanza, trattati con soda caustica, neutralizzarono cc. 49,7 di una soluzione di acido solforico $\frac{n}{10}$;

» 0,4222 di sostanza consumarono cc. 53,1 di una soluzione di permanganato il cui titolo era di gr. 0,815 di ossigeno per litro;

» 0,2966 di sostanza diedero gr. 0,1261 di CO_2 e gr. 0,0880 di H_2O.

	Trovato	Calcolato
Mo	30,58	30.57
N	8.92	8,92
O (consumato)	10,25	10,20
C	11,60	11,47
H	3,32	3,21

Questo composto si scioglie lentamente in acqua con decomposizione, e non può venir cristallizzato dalle sue soluzioni acquose.

Presenta tutte le reazioni dei composti del molibdeno pentavalente.

Ossalato di molibdile e potassio

$$2K_2O . Mo_2O_5 . 3C_2O_3 . 2H_2O$$

ovvero $(Mo^{v}O_2)_2C^2O_4 . 2K_2C_2O_4 . 2H_2O$.

Si prepara come il composto precedente, sostituendo all'ossalato di ammonio l'ossalato di potassio:

gr. 0,4210 di sostanza calcinati diedero gr. 0,2826 di residuo ($K_2O + MoO_3$);

» 0,2236 di sostanza consumarono cc. 25,3 di una soluzione di permanganato (titolo gr. 0,815 di ossigeno per litro).

	Trovato	Calcolato
$K_2O + MoO_3$	67.12	66,87
O (consumato)	9,19	8,98

L'ossalato di molibdile e potassio rassomiglia perfettamente, nell'aspetto e nelle proprietà, al sale di ammonio.

Secondo la nomenclatura proposta da A. Werner (1), i composti descritti in questa Nota sono *dioxo-molibdanati*, mentre i comuni sali di molibdenile sono *oxo-molibdanati*.

Il cloruro doppio di molibdenile e ammonio viene rappresentato da Werner con la formula $\left[Mo\begin{matrix}O\\Cl_5\end{matrix}\right](NH_4)_2$.

Al formiato doppio di molibdile ed esametilentetrammina potremo attribuire la formula

$$\left[Mo\begin{matrix}O_2\\(HCOO)_2\end{matrix}\right]H\,.\,C_6N_4H_{12}\,.\,3H_2O\,.$$

Allo stesso tipo $\left[Mo\begin{matrix}O_2\\X_2\end{matrix}\right]R$ appartengono i composti di Bailhache

$$\left[Mo\begin{matrix}O_2\\C_2O_4\end{matrix}\right]R\,.\,2H_2O\,.$$

Siccome però le due molecole di acqua non vengono eliminate a 100°, è probabile che si tratti di acqua di costituzione, e la formula diventa

$$\left[Mo\begin{matrix}(OH)_4\\C_2O_4\end{matrix}\right]R\,.$$

Gli ossalati $(MoO_2)_2C_2O_4\,.\,2R_2C_2O_4\,.\,2H_2O$ corrispondono evidentemente al tipo $\left[Mo\begin{matrix}O_2\\X_3\end{matrix}\right]R_2$ raddoppiato perchè l'acido ossalico è bibasico.

Siccome anche in questi composti l'acqua non viene eliminata a 100°, essa è probabilmente contenuta in forma di ossidrili come esprime la formula

$$\left[\begin{matrix}O_2\\Mo_2(OH)_4\\(C_2O_4)_3\end{matrix}\right]R_4\,.$$

A questi ossalati si avvicina, per la costituzione, il fluoossivanadato di zinco $VO_2Fl\,.\,ZnFl_2\,.\,7H_2O$ descritto da Piccini e Giorgis (2), e che A. Werner (3) rappresenta con la formula

$$\left[\begin{matrix}O\\V(OH)_2\\Fl_3\end{matrix}\right]Zn\,.\,6H_2O\,.$$

Non è facile interpretare con la teoria del Werner la costituzione dei formiati doppî del tipo $2MoO_2HCOO\,.\,3HCOOR$. Essi corrispondono ai fluoossivanadati $2VO_2Fl\,.\,3KFl$ e $2VO_2Fl\,.\,3NH_4Fl$ che Werner non ha preso in esame trattando degli oxo-sali. Ma siccome egli ha attribuito al fluoruro

(1) *Neuere Anschauungen*, Anorg. Chem. (1913), 89.

(2) Gazz. chim., 22, I, 90 (1892).

(3) Loc. cit., 107.

doppio di uranile e potassio $2UO_2Fl_2.3KFl$ la formula $\left[U_2{}^{O_3}_{Fl_7}\right]K_3$ sarebbe logico attribuire ai fluoossivanadati la formula $\left[V_2{}^{O_4}_{Fl_5}\right]R_3$. e ai formiati doppî la formula $\left[Mo_2{}^{O_4}_{(HCOO)_5}\right]R_3$.

D'altra parte R. F. Weinland (1), descrivendo il cloruro doppio di tantalile e piridina $2TaOCl_3.3Py.HCl$. lo considera risultante dall'unione molecolare dei due tipi noti

$$\left[Ta^{v}{}^{O}_{Cl_5}\right]H_2\,Py_2 + \left[Ta^{v}{}^{O}_{Cl_4}\right]H\,Py\,,$$

e di tal genere di sdoppiamento fa largo uso nell'interpretare la costituzione dei composti complessi del cromo e del ferro con acidi organici.

Analogamente si potrebbe risolvere la formula $2MoO_2HCOO.3HCOOR$ nelle due seguenti:

$$\left[Mo{}^{O_2}_{(HCOO)_3}\right]R_2 + \left[Mo{}^{O_2}_{(HCOO)_2}\right]R\,.$$

Questa interpretazione avrebbe il vantaggio di spiegare l'esistenza del formiato triplo di molibdile sodio ed esametilentetrammina

$$\left[Mo{}^{O_2}_{(HCOO)_3}\right]H_2\,(C_6N_4H_{12}) + \left[Mo{}^{O_2}_{(HCOO)_2}\right]Na\,.$$

Astronomia. — *Osservazioni di pianetini fatte nel 1914 all'equatoriale Dembowski di 187 mm. del R. Osservatorio di Padova.* Nota di B. Viaro, presentata dal Socio E. Millosevich.

In questa Nota sono contenute le osservazioni dei pianetini seguenti:

(2) Pallas (140) Siwa,
(532) Herculina, (12) Victoria,
(287) Nephthys, (16) Psyche,
(192) Nausikaa, (433) Eros;

ed i luoghi medî delle relative stelle di confronto.

(1) Zeitschr. f. anorg. Ch., 54_{229} (1907).

1914		T. m. Padova	$\Delta\alpha$	$\Delta\delta$	Cfr.	α app	log p. Δ	δ app.	log p. Δ	Red. ad l. app.	*
				(2) *Pallas.*							
		h m s	m s	′ ″		h m s		° ′ ″		s ″	
Giugno	27	11 45 12	+ 0 26.09	12 15.6	10. 8	19 48 41.42	9.280$_n$	+ 20 29 28.0	0.589	+ 2.86 - 3.5	1
»	27	11 45 12	— 0 8.66	1 34.3	10. 8	19 48 41.18	9.280$_n$	20 29 29.1	0.589	2.86 3.5	2
»	28	11 22 18	— 0 16.09	12 9.7	10. 8	19 47 59.26	9.315$_n$	20 29 34.1	0.598	2.88 3.3	1
»	28	11 22 18	— 0 50.74	— 1 26.6	10. 8	19 47 59.12	9.315$_n$	20 29 37.4	0.598	2.88 3.2	2
Agosto	14	10 46 14	+ 0 12.25	+ 2 7.2	20.12	19 13 20.28	9.065	15 52 30.2	0.640	3.21 + 5.6	3
»	14	10 46 14	+ 0 6.75	3 40.1	20.12	19 13 20.37	9.065	15 52 27.4	0.640	3.21 + 5.6	4
»	25	11 18 10	+ 0 46.12	+ 1 30.2	20. 8	19 8 39.58	9.394	13 47 34.1	0.686	3.11 + 6.5	5
»	25	11 18 10	+ 0 31 33	+ 0 27.1	20. 8	19 8 39.66	9.394	+ 13 47 34.7	0.686	+ 3.11 + 6.5	6
				(140) *Siwa.*							
Luglio	19	12 7 30	+ 1 9.83	+ 12 10.7	12. 8	18 41 5.31	9.152	- 23 8 9.6	0.905	+ 3.98 4.3	7
»	20	11 47 47	+ 0 26.58	+ 9 25.9	12.10	18 40 22.06	9.058	23 10 54.4	0.907	3.98 4.3	7
»	20	11 47 47	— 1 17.65	+ 0 39.7	12.10	18 40 22.04	9.058	23 10 54.4	0.907	3.98 4.1	8
»	24	11 38 57	+ 0 34.91	+ 0 44.4	10. 6	18 37 39.85	9.121	23 21 49.4	0.906	4.00 4.4	9
»	24	11 38 57	— 0 51.90	— 2 48.1	10. 6	18 37 39.94	9.121	- 23 21 48.8	0.906	+ 4.00 — 4.5	10
				(532) *Herculina.*							
Agosto	1	10 27 38	+ 0 48.77	+ 6 21.3	12.10	19 34 28.65	8.750$_n$	— 25 39 39.4	0.917	+ 4.23 + 0.9	11
»	1	10 27 38	+ 0 20.76	+ 10 53.2	12.10	19 34 28.82	8.750$_n$	25 39 38.8	0.917	4.24 0.9	12
»	2	10 20 30	+ 0 20.93	+ 4 24.1	14.10	19 33 40.26	8.785$_n$	25 45 37.4	0.917	4.24 0.8	13
»	2	10 20 30	+ 0 0.21	+ 0 20.9	14.10	19 33 40.10	8.785$_n$	25 45 39.9	0.917	4.24 0.8	11
»	3	10 55 20	— 0 48.77	— 5 41.8	10. 8	19 32 51.12	8.258	25 51 42.6	0.919	4.24 0.8	11
»	3	10 55 20	— 1 16.83	— 1 7.0	10. 8	19 32 51.24	8.258	25 51 39.0	0.919	4.25 0.9	12
»	6	10 14 27	— 0 17.86	— 3 8.7	14.10	19 30 34.28	8.548$_n$	26 8 33.9	0.919	4.25 0.4	14
»	7	10 39 48	+ 2 8.44	— 1 18.3	12.10	19 29 49.42	8.390	26 14 0.9	0.920	4.25 0.0	15
»	7	10 39 48	— 1 2,63	— 8 35.5	12.10	19 29 49.52	8.390	- 26 14 0.8	0.920	+ 4.26 + 0.3	14

1914	T. m. Padova	$\Delta\alpha$	$\Delta\delta$	Cfr.	α app.	log p. Δ	δ app.	log p. Δ	Red. ad l. app.	*
			(12) *Victoria.*							
	h m s	m s	′ ″		h m s		° ′ ″		s ″	
Agosto 1	11 15 37	+ 0 36.49	+ 3 40.3	12.10	20 20 25.44	8.671$_n$	— 1 14 54.6	0.803	+ 3.61 + 6.7	16
» 1	11 15 37	+ 0 30.13	— 9 55.2	12.10	20 20 25.52	8.671$_n$	1 14 57.9	0.803	3.60 6.7	17
» 2	9 19 49	— 0 7.24	+ 2 31.5	16.10	20 19 41.72	9.367$_n$	1 16 3.2	0.801	3.62 6.9	16
» 2	9 19 49	— 0 13.72	— 11 0.7	16.10	20 19 41.68	9.367$_n$	1 16 3.2	0.801	3.61 6.9	17
» 3	9 47 6	+ 1 3.05	— 7 1.6	12.10	20 18 53.33	9.263$_n$	1 17 29.3	0.803	3.62 6.8	18
» 3	9 47 6	— 0 23.18	+ 3 12.0	12.10	20 18 53.29	9.263$_n$	1 17 28.2	0.803	3.62 6.9	19
» 6	11 1 53	+ 1 13.16	— 2 45.3	12.10	20 16 33.39	8.466$_n$	1 23 37.9	0.804	3.64 7.0	20
» 7	11 27 56	+ 0 28.34	— 5 14.3	12.10	20 15 48.57	8.416	1 26 6.8	0.805	3.64 7.1	20
» 7	11 27 56	+ 0 20.13	+ 8 3.4	12.10	20 15 48.77	8.416	— 1 26 5.6	0.805	+ 3.65 + 7.1	21
			(287) *Nephthys.*							
Agosto 9	10 19 50	+ 0 17.67	— 12 11.6	18.10	19 14 27.45	8.462	— 15 53 24.2	0.885	+ 3.88 + 0.3	22
» 9	10 19 50	— 0 26.65	— 5 19.5	18.10	19 14 27.26	8.462	15 53 26.2	0.885	3.89 0.3	23
» 10	10 1 47	+ 0 26.91	— 1 29.7	14.10	19 13 52.94	7.543	16 0 45.7	0.886	3.89 0.2	24
» 10	10 1 47	— 0 25.07	+ 3 7.4	14.10	19 13 52.80	7.543	16 0 48.6	0.886	3.89 0.2	25
» 11	10 28 42	— 0 6.55	— 8 58.9	12.10	19 13 19.48	8.794	16 8 14.9	0.886	3.89 0.2	24
» 11	10 28 42	— 0 58.60	— 4 17.7	12.10	19 13 19.27	8.794	16 8 13.7	0.886	3.89 0.2	25
» 13	11 24 14	+ 0 28.49	+ 2 43.1	14.10	19 12 16.82	9.251	16 23 4.8	0.879	3.89 0.0	26
» 13	11 24 14	— 1 0.70	+ 2 56.0	14.10	19 12 16.71	9.251	— 16 23 2.7	0.879	+ 3.89 + 0.1	27
			(16) *Psyche.*							
Agosto 18	10 40 25	— 0 2.28	+ 14 54.3	12.10	20 13 3.78	8.391	— 18 13 42.9	0.895	+ 4.09 + 5.8	28
» 19	10 4 49	— 0 40.45	+ 11 33.9	20.10	20 12 25.61	8.535$_n$	18 17 3.3	0.894	4.09 5.8	28
» 19	10 4 49	— 0 42.95	+ 14 42.3	20.10	20 12 25.55	8.535$_n$	18 17 3.0	0.894	4.10 5.8	29
» 24	9 47 21	— 0 7.28	— 12 10.7	16.10	20 9 28.46	8.391$_n$	18 33 25.3	0.896	4.07 5.4	30
» 25	9 15 41	+ 0 15.11	+ 1 26.7	20.10	20 8 57.01	8.881$_n$	18 36 12.2	0.895	4.08 5.2	31
» 25	9 15 41	+ 0 7.87	+ 3 31.4	20.10	20 8 57.07	8.881$_n$	18 36 21.9	0.895	4.08 5.2	32
» 26	9 27 16	— 0 15.58	— 1 38.6	20.10	20 8 26.31	8.661$_n$	18 39 17.5	0.896	4.07 5.2	31
» 26	9 27 16	— 0 22.82	+ 0 27.9	20.10	20 8 26.37	8.661$_n$	— 18 39 25.4	0.896	+ 4.07 + 5.2	32

1914		T. m. Padova	$\Delta\alpha$	$\Delta\delta$	Cfr.	α app.	log p. Δ	δ app.	log p. Δ	Red. ad l. app.	*
(192) *Nausikaa.*											
Agosto	24	h m s 11 28 28	m s −0 36.94	′ ″ −12 24.2	14. 8	h m s 20 7 11.00	9.250	° ′ ″ −26 39 15.2	0.910	s ″ +4.34 +3.7	33
»	25	9 59 26	+0 38.73	+5 53.6	20.10	20 6 34.40	8.082	26 35 9.3	0.921	4.34 3.4	34
»	25	9 59 26	−0 19.66	+1 48.2	20.10	20 6 34.58	8.082	26 35 12.2	0 921	4.34 3.5	35
»	26	10 14 54	+0 1.18	+10 19.7	20.10	20 5 56.85	8.719	26 30 43.3	0.919	4.34 3.3	34
»	26	10 14 54	−0 57.13	+6 14.2	20.10	20 5 57.11	8.719	26 30 46.3	0.919	4.34 3.4	35
»	30	10 19 16	+0 8 53	−0 43.6	20.10	20 3 52.24	8 983	26 11 31.1	0.916	4.29 3.0	36
»	30	10 19 16	−1 0.48	−4 7.9	20.10	20 3 52.30	8 983	−26 11 38.9	0.916	+4.29 +3.1	37
(433) *Eros.*											
Ottobre	13	10 24 4	+0 9.90	−4 0.8	20.12	22 58 15.76	9.005	+23 12 12.2	0.526	+3 53 +26.9	38
»	21	8 51 7	−0 55 35	−0 9.1	20. 8	22 48 52.72	—	21 57 26.4	0.540	3.43 27.3	39
»	21	8 51 7	−1 14 80	+0 21.0	20. 8	22 48 52.70	—	21 57 24.6	0.540	3.44 27.3	40
»	25	10 38 6	+2 5.18	−2 48.3	20.10	22 45 40.00	9.364	21 16 13.9	0,591	3.36 27.2	41
»	25	10 38 6	−0 0.55	−0 55.8	20.10	22 45 40.15	9.364	+21 16 16.8	0.591	+3.38 +27.3	42

LUOGHI MEDÎ DELLE STELLE DI CONFRONTO.

*	$\alpha_{1914.0}$	$\delta_{1914.0}$	AUTORITÀ
	h m s	° ′ ″	
1	19 48 12.47	+ 20 41 47.1	Berl B 7324
2	19 48 46.98	+ 20 31 6.9	» 7332
3	19 13 4.82	+ 15 50 17.4	Berl A 7348
4	19 13 10.41	+ 15 56 1.9	» 7352
5	19 7 50.32	+ 13 45 57 4	Lpz I 7096
6	19 8 5.19	+ 13 47 1.1	» 7101
7	18 39 51.50	— 23 20 16.0	GZ 2162 m. pr.
8	18 41 35 71	— 23 11 30.0	½(GZ 2243 + AW 14706)
9	18 37 0.94	— 23 22 29.4	Gou 25535
10	18 38 27.84	— 23 18 56 2	GZ 2075
11	19 33 35.65	— 25 46 1.6	» 1341
12	19 34 3.82	— 25 50 32 9	» 1362
13	19 33 15.09	— 25 50 2.3	» 1324
14	19 30 47.89	— 26 5 25 6	Cp 00 2699
15	19 27 36.73	— 26 12 42.6	½(Cp 80 10558 + Gou 26764)
16	20 19 45.34	— 1 18 41.6	Nic 5155
17	20 19 51.79	— 1 5 9.4	» 5156
18	20 17 46.66	— 1 10 34.5	» 5145
19	20 19 12.85	— 1 20 47.1	» 5151
20	20 15 16.59	— 1 20 59.6	» 5128
21	20 15 24.99	— 1 34 16.1	» 5133
22	19 14 5.90	— 15 41 12.9	Boss PGC 4915 m. pr.
23	19 14 50.02	— 15 48 7.0	Wa 7218
24	19 13 22.14	— 15 59 16.2	» 7200
25	19 14 13.98	— 16 3 56.2	» 7212
26	19 11 44.44	— 16 25 47.9	» 7180
27	19 13 13.52	— 16 25 38.8	» 7197
28	20 13 1.97	— 18 28 43.0	Bord 6095
29	20 13 4.40	— 18 31 51.1	» 6096
30	20 9 31.67	— 18 21 20.0	Cp 00 2792
31	20 8 37.82	— 18 37 44.1	Bord 6073
32	20 8 45.12	— 18 39 58.5	» 6075
33	20 7 43.60	— 26 26 54.7	Cp 00 2790
34	20 5 51.33	— 26 41 6 3	½(GZ 128 + WaZ 18960)
35	20 6 49.90	— 26 37 3.9	Gou 27637
36	20 3 39.42	— 26 10 50.5	GZ 41
37	20 4 48.49	— 26 7 34 1	Gou 27588
38	22 58 2.33	+ 23 15 46.1	Berl B 8830
39	22 49 44.64	+ 21 57 8.2	» 8780
40	22 50 4.06	+ 21 56 36.3	» 8782
41	22 43 31.46	+ 21 18 35.0	» 8754
42	22 45 37.32	+ 21 16 45.3	Par ph III A. 333 * 246

L'abbreviazione « Bord » indica il *Catalogue de l'Observatoire de Bordeaux, réobservation des étoiles comprises dans les zones d'Argelander —15° —20° de déclinaison, Paris 1909.*

* 7. — È stato preso in conto il valore approssimato del moto proprio in declinazione, $\mu\delta = -0''.16$, ricavato dai valori di questa coordinata desunti da WaZ 16954, AW 14673, GZ 2162 e da un valore ottenuto da confronti recentemente osservati (1914.6) all' equatoriale Dembowski.

* 10. — Da AW 14652 si hanno per il 1914.0, per le due coordinate, i secondi seguenti: $26^s.63$ $57''.1$.

* 31, * 32. — Da AW si hanno i secondi seguenti:

* 31 AW 15982 . . . $37^s.81$ $50''.6$
* 32 » 15986 . . . 45 .15 59 .6.

* 36, * 37. — Da AW e WaZ si hanno rispettivamente:

* 36 AW 15933 . . . $39^s.31$ $50''.4$; * 37 AW 15945 . . . $48^s.19$ $32''.8$
» WaZ 18907 . . . 39 .55 46 .9 ; » WaZ 18943 . . . 48 .49 34 .1.

Matematica applicata. — *Della volgarizzazione ed applicazione della fisica matematica in medicina* (1) Nota III del professore S. Salaghi, presentata dal Socio Ruffini.

In questa Nota continuo ad esporre la base teorica del tema di acustica fisiologica, che ho volgarizzato per i medici: *delle vibrazioni sonore in rapporto con la conformazione dell'organo dell'udito nell'uomo.* Nella Nota precedente riferii sulla parte riguardante l'energia di moto delle vibrazioni (2). Ora cercherò di valutare la perdita di carico che soffrono le vibrazioni stesse lungo il percorso del tubo ad asse spirale logaritmica che costituisce la chiocciola umana.

Nel moto dei liquidi entro tubi curvilinei avviene una perdita di carico a cagione della resistenza che il liquido scorrente o l'onda propagantesi nel liquido fermo incontra nei cambiamenti di direzione. Per gli usi della pratica v'è la seguente formula dedotta dalla esperienza, che fornisce i valori approssimativi per χ perdita di carico nei tubi curvilinei (3):

$$\chi = \left\{0{,}131 + 1{,}847\left(\frac{d}{2r}\right)^{\frac{7}{2}}\right\}\frac{v^2}{2g} \tag{1}$$

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Terapia fisica della R. Università di Bologna.
(2) Rendiconti della R. Accademia dei Lincei, Classe di scienze fisiche matematiche e naturali, vol. XXV, 1° sem, pag. 747.
(3) Ing. dott. E. Zeni, *Idraulica.* Hoepli, 1911, pag. 88.

la quale può ridursi in funzione del solo raggio di curvatura r, considerando costanti il diametro d del tubo e la forza viva $\frac{v^2}{2g}$ (1)

$$\chi = A + \frac{B}{r^{\frac{7}{2}}} . \tag{2}$$

e in funzione della curvatura R, trascurando la costante A per il suo piccolo valore di fronte a quello di $R^{\frac{7}{2}}$

$$\chi = k R^{\frac{7}{2}} . \tag{3}$$

La formula è applicabile con approssimazione pure al tubo cocleare. Per tubi di diametro differente da quelli sperimentati da chi formulò la legge, v'è solo da introdurre qualche variante nelle costanti. Lo dice anche il Puppini, il quale ha fatto analoghe esperienze (2).

Questa formula, fornita dalla idraulica, si applichi ora ad un tubo ad asse spirale logaritmica, come è quello della chiocciola umana. V'è in tal caso da aggiungere un altro fattore c. Questo rappresenta l'effetto che hanno sulla perdita di carico le resistenze dipendenti dalle disposizioni anatomiche delle quali si parlò nella Nota precedente pubblicata in questi Rendiconti, a pag. 747.

Dalle già note variazioni, che offre la curvatura R da spira a spira, si calcoleranno i corrispondenti valori di $R^{\frac{7}{2}}$, i quali, all'infuori dei fattori k e c dànno la perdita di carico. L'operazione è riportata nella tavola unita, sotto forma di esempio numerico. V'è notato, per riscontro, anche il decorso della frequenza e della energia delle vibrazioni nella estensione del campo uditivo. Alla curvatura R è assegnato come valore iniziale 1. Essa cresce da spira a spira in direzione del polo in progressione geometrica di ragione 2; $R^{\frac{7}{2}}$ in progressione geometrica di ragione $11{,}3137 = 2^{\frac{7}{2}}$.

(1) Quanto a $\frac{v^2}{2g}$, che qui si considera costante, occorre qualche spiegazione. Non sembrerebbe che dovesse essere costante, se dalle nostre esperienze è risultato che la energia che viene resa individualmente dalle vibrazioni sonore contro una data resistenza cresce di ottava in ottava, dagli acuti ai gravi, in progressione geometrica di ragione due. V'è però da avvertire che in eguale progressione, e parimente dagli acuti ai gravi, aumenta la *durata* delle vibrazioni medesime. La durata, essendo l'inversa della frequenza, viene ad equilibrare nella unità di tempo, lungo la scala dei suoni, l'effetto della forza viva sulla perdita di carico. Nello stesso senso parla il fatto messo in chiaro da ter Kuile, che l'energia totale dei corpi vibranti, a parità di altre condizioni, si mantiene costante per ogni grado ed ottava della scala dei suoni.

(2) Ing. U. Puppini, *La perdita di carico nei gomiti ad angolo vivo.* Il Monitore tecnico, 1915, nn. 20 e 22.

I valori di R e di $R^{\frac{7}{2}}$ si riferiscono all'inizio di ogni spira. Dai valori ottenuti può per altro seguirsi, anche lungo le spire stesse, l'andamento di $R^{\frac{7}{2}}$. Se vi si colloca in un'altra colonna a destra, come si è fatto nella tavola, una progressione geometrica di ragione 2, avente gli stessi estremi di quelle relative alla frequenza ed alla energia delle vibrazioni, si osserverà che ad ogni due spire vi ricorrono numeri che si trovano nelle progressioni delle altre due funzioni. Nel giro delle due spire sono compresi sette termini della progressione. Ad ogni spira ne spettano tre e mezzo. Effettivamente, all'inizio delle spire di numero pari il valore di $R^{\frac{7}{2}}$ coincide con la media geometrica tra i corrispondenti termini contigui della colonna di destra.

Se la progressione geometrica della curvatura R, invece che da uno, come fa, cominciasse da altro numero, i risultati per R ed $R^{\frac{7}{2}}$ sarebbero proporzionali a quelli ottenuti. Il rapporto di proporzionalità è dato dal rapporto tra il nuovo primo termine ed uno (1).

Nel suo accrescimento lungo le spire che si susseguono in direzione del polo, $R^{\frac{7}{2}}$ *si mantiene dunque proporzionale alle altre due funzioni (energia e frequenza) delle vibrazioni: direttamente con la prima, inversamente con la seconda.*

In questo esempio numerico si sono considerate cinque spire della curva logaritmica, per poter meglio verificare l'andamento della funzione $R^{\frac{7}{2}}$. Ma nella chiocciola umana ne sono usufruibili due soltanto dai medici designate col nome di giri spirali, basilare l'uno apicale l'altro. Di più vi può essere una frazione della porzione sigmoidea del Ruffini, con la quale ha inizio il tubo cocleare: quella parte almeno in cui la curva assume un aspetto regolare.

Il campo uditivo, composto di circa dieci ottave che vanno da 16 vibrazioni comp. fino a 20000 al sec. (ved. tavola), sta tutto entro quei confini.

(1) Fino ad ora, per semplicità, siamo partiti dalla curvatura $R = 1$. Ma possiamo anche partire da una curvatura $R < 1$, tanto più che, in realtà, all'inizio delle spire cocleari, ossia nella porzione sigmoidea del Ruffini, la curvatura è lievissima. Allora è $R^{\frac{7}{2}} < R < 1$. E $\chi = kR^{\frac{7}{2}}$, essendo k poco diverso da 1, risulterà tanto più piccolo, quanto minore è R; e potrà anzi essere piccolissimo, se molto piccolo è R.

Introducendo ora la nuova costante c, di cui si è parlato a pag. 788, cioè prendendo $\chi = c \times k \times R^{\frac{7}{2}}$, la perdita di carico viene a dipendere anche da questo coefficiente c. E, per quanto si sia preso molto piccolo R in modo da avere pure molto piccolo $k \times R^{\frac{7}{2}}$, la perdita di carico χ potrà risultare anche maggiore di 1 se il valore del coefficiente c è sufficientemente grande.

Dagli acuti ai gravi, già si è visto, all'inverso della frequenza, l'energia delle vibrazioni si raddoppia ad ogni ottava. Secondo i dati fisiologici, la localizzazione sensoriale dei toni nella chiocciola avviene, in direzione del vertice, procedendo per gradi dagli acuti ai bassi; l'ordine delle ottave vi è invertito. E così, in grosso, il giro basilare sarebbe per i suoni acuti, il giro apicale per i gravi.

Nella medesima lunghezza del tubo cocleare, in cui si svolge il campo uditivo, sono pure distribuite le resistenze al moto oscillatorio del liquido labirintico. La perdita di carico, che ne consegue, cresce, in direzione del vertice, in una progressione geometrica *proporzionale* a quella della energia delle vibrazioni acustiche lungo le dieci ottave del campo uditivo.

Applicazione dei fatti, qui acquisiti, alla fisiologia [1]. — Considerando il modo di procedere proporzionale della energia e della perdita di carico, si è indotti a pensare che il moto vibratorio, nei giri spirali, si propaghi ad un tratto tanto più lungo del tubo cocleare in direzione del vertice, quanto maggiore è l'energia cinetica [2] delle vibrazioni, e maggiore quindi è la quantità di resistenza che possono superare rispettivamente quanto più bassi sono i suoni. Anche qui il giro basilare sarebbe in complesso, come già si ammette, per i suoni acuti, il giro apicale per i gravi. Ma apparirebbe in fine la *ragione fisica* per cui i suoni si localizzano con quel dato ordine.

Questo modo di vedere, se pure tuttora allo stato di ipotesi, si presta bene alla interpretazione di fenomeni fisiologici. Così nelle presenti ricerche ha fatto riconoscere perchè, per es., i suoni molto intensi, le cui vibrazioni posseggono maggiore copia di energia cinetica, siano percepiti più bassi che non comporterebbe la frequenza delle loro vibrazioni; perchè l'orecchio sia relativamente più sensibile per i suoni acuti che non per i gravi; perchè nelle lesioni sperimentali fatte alla base della chiocciola (sul gomito della porzione sigmoidea del Ruffini) non si sia potuta ottenere sordità permanente circoscritta ai toni acuti, come vi sarebbe stata ragione di aspettare; perchè verso ai due estremi della scala musicale i suoni riescano meno distinti; e perchè assai prima di quelle zone estreme gli accordi consonanti comincino a farsi impuri e poi, a mano a mano, più confusi. Di queste importanti parti-

[1] S. Salaghi, *Sullo smorzamento dei suoni di differente altezza nel percorso cocleare* (con 3 figure). Archivio di fisiologia, vol. XIV, fasc. 1°, nov. 1915.

[2] Si intende l'energia iniziale, che è la massima. Nelle susseguenti vibrazioni l'energia va gradatamente indebolendosi. Il suo decrescere durante l'affievolirsi dei suoni mal si accorda con una localizzazione fissa dei medesimi, se non vi concorre qualche altra condizione: per es., la durata delle vibrazioni o altro. È una obbiezione che può sollevarsi contro la presente ipotesi.

colarità fisiologiche le teorie vigenti della audizione non avevano sempre saputo dare una spiegazione adeguata (1).

Conclusione.

Questo studio sulle vibrazioni sonore in rapporto con la conformazione dell'organo uditivo nell'*uomo* ci conduce ad ammettere le proposizioni seguenti:

1) Discendendo dai suoni acuti ai gravi, l'energia cinetica che rendono individualmente le vibrazioni contro una data resistenza cresce di ottava in ottava in progressione geometrica di ragione due, all'inverso della frequenza delle vibrazioni stesse, vale a dire all'inverso dell'altezza dei toni: fatto verificato sperimentalmente. Parte svolta nella Nota precedente.

La diversa modalità nell'estrinsecarsi della energia vibratoria secondo l'altezza dei toni, quale ebbe ad osservarsi nelle esperienze, è da distinguere dalla energia totale del corpo vibrante. Questa, a parità di altre condizioni, è eguale in ogni grado ed ottava della scala generale dei suoni.

2) La perdita di carico che soffrono le vibrazioni sonore lungo il tubo ad asse spirale logaritmica costituente la chiocciola umana cresce, dalla base al vertice dell'organo, in modo direttamente proporzionale alla energia delle vibrazioni medesime: fatto dimostrato col calcolo, mediante la teoria della spirale logaritmica e le formule dell'idraulica riferentisi al moto dei liquidi entro tubi curvilinei. Parte svolta nella presente Nota.

La localizzazione che si ammette nella chiocciola per i diversi toni procede, dagli acuti ai gravi, gradatamente dalla base verso al vertice. Ciò posto, dalla prima proposizione si vede che con questo medesimo ordine si propagano fino ai diversi livelli dell'organo le vibrazioni sonore conforme al grado della loro energia iniziale. Dalla seconda proposizione risulta che la perdita di carico, che esse soffrono per le resistenze incontrate lungo il tubo ad asse spirale, cresce pure col medesimo ordine dalla base al vertice. Sicchè lo sviluppo delle due funzioni — energia e perdita di carico — avviene nello stesso percorso e lunghezza del tubo cocleare e nella stessa direzione dalla base al vertice, che segue la localizzazione dei toni conformemente alla loro altezza.

L'aver trovato siffatta corrispondenza e proporzionalità tra energia e perdita di carico, pur avendo seguìto due vie differenti d'indagine (l'esperimento ed il calcolo), è una riprova della bontà dei procedimenti usati.

(1) S. Salaghi, *Per la fisiologia dell'organo uditivo. Contributi di fisica medica* (con 1 tavola e 2 figure). Bullettino delle scienze mediche, n. 10, an. 1915.

TAVOLA.

Frequenza ed energia delle vibrazioni acustiche nella estensione del campo uditivo					Perdita di carico sofferta dalle vibrazioni acustiche lungo il percorso cocleare			
Numerazione delle ottave del campo uditivo	Frequenza delle vibrazioni complete	Direzione dell'accrescimento	Energia cinetica delle vibrazioni	Direzione dell'accrescimento	Numerazione delle spire in direzione del polo	R (curvatura)	$\frac{7}{R^2}$ (perdita di carico a meno di un fattore costante)	
	1		*1*		1ª spira (al suo inizio)	1	*1*	*1*
	2		2					2
	4		4					4
	8		8					8
					2ª spira (al suo inizio)	2	11,3137	media geometrica
1ª	16		16					16
2ª	32	dai gravi agli acuti	32	dagli acuti ai gravi				32
3ª	64		64					64
4ª	*128*		*128*		3ª spira (al suo inizio)	4	*128*	*128*
5ª	256		256					256
6ª	512		512					512
								1024
7ª	1024		1024		4ª spira (al suo inizio)	8	1448,1408	media geometrica
8ª	2048		2048					2048
9ª	4096		4096					4096
10ª	8192		8192					8192
	16384		*16384*		5ª spira (al suo inizio)	16	*16384*	*16384*
	20000							

Chimica-fisica. — *Ricerche sulla velocità di scissione del lattosio per azione del « fermento bulgaro »* (1). Nota II di G. Quagliariello e C. Ventura, presentata dal Corrispondente Filippo Bottazzi.

La reazione, secondo la quale avviene la trasformazione del lattosio in acido lattico, è la seguente:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = 4C_3H_6O_{11}.$$

Siccome, nel sistema in esame, una sola specie di molecole (quelle del lattosio) subisce un cambiamento essenziale di concentrazione, la reazione è indubbiamente unimolecolare. Vediamo però se essa ubbidisce alle leggi che regolano la velocità delle reazioni unimolecolari.

Per queste reazioni, come è noto, la quantità di sostanza che reagisce è, in ogni istante, proporzionale alla concentrazione di essa. E poichè la concentrazione della sostanza, per effetto stesso della trasformazione, va man mano diminuendo, diminuisce pure la quantità di essa che in ogni istante si trasforma. Ma il rapporto tra la concentrazione della sostanza che deve trasformarsi, e quella che in effetti reagisce in un dato istante, è sempre lo stesso, è costante dallo inizio alla fine della reazione. Questi concetti sono espressi dalla equazione differenziale

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x), \tag{1}$$

in cui a indica la concentrazione del substrato (nel mio caso, del lattosio) e x la quantità di esso trasformata nel tempo t; $a - x$ indicherà allora la quantità del substrato ancora presente al medesimo istante; e k infine è la costante della velocità, la quale indica il rapporto innanzi accennato, costante dallo inizio alla fine della reazione, che corre tra concentrazione del substrato e quantità di esso che reagisce in ogni istante.

Nei miei esperimenti è nota la concentrazione iniziale del substrato (a); è nota del pari la quantità di acido formata ai tempi t, t' ecc.; è facile quindi conoscere la concentrazione del substrato ($a - x$) ai medesimi tempi, sottraendo dalla concentrazione iniziale del lattosio la quantità di acido formato. Soltanto, poichè una molecola di lattosio dà 4 molecole di acido lattico, è necessario dividere per 4 la concentrazione dell'acido. Si posseggono,

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Fisiologia della R. Università di Roma.

dunque, tutti gli elementi per calcolare la costante k dei singoli equilibrii studiati.

Dalla equazione (1) si ricava

$$\frac{dx}{a-x} = k dt;$$

e, integrando

$$-\log\,(a-x) = kt + \text{costante};$$

e poichè, all'inizio della reazione, per $t = 0$ è $x = 0$, si ha

$$-\log\,a = \text{costante};$$

e, sostituendo

$$-\log\,(a-x) = kt - \log\,a = \log\,a - \log\,(a-x) = kt;$$

donde

$$k = \frac{1}{t}\log\,\frac{a}{a-x}. \qquad (2)$$

Nella tabella IV è esposto il calcolo di k per tutti e 4 gli equilibrii studiati.

TABELLA IV.

t	x	$a-x$	$\log a \quad x$	$\log \frac{a}{a-x}$	$\frac{k}{\frac{1}{t}\log \frac{a}{a-x}}$
			Latte.		
0	0,0000	0,090	2.95424	—	—
20	0.0225	0,0675	2 82930	0,12494	0,00625
40	0.0352	0,0548	.73878	21546	0,00538
60	0,0445	0,0455	.65801	29623	0,00493
80	0,0515	0,0385	.58546	36878	0,00461
100	0,0572	0,0328	.51587	43837	0,00438
120	0,0615	0,0285	.45484	49940	0.00416
140	0,0647	0,0253	.40312	55112	0,00393
160	0,0670	0,0230	.36173	59251	0,00370
180	0,0682	0,0218	.33846	61578	0,00342
200	0.0687	0,0213	.32838	62586	0,00313
220	0,0690	0,0210	.32222	63202	0,00287
			Latte.		
0	0	0,130	$\bar{1}$ 11394	—	—
20	0,0385	0,0915	$\bar{2}$ 96142	0,15252	0,00762
40	0,0522	0,0778	$\bar{2}$ 89098	0,22296	0,00557
60	0,0605	0,0695	$\bar{2}$ 84198	0,27196	0,00453
80	0,6050	0,0650	$\bar{2}$ 81291	0,30103	0,00376
100	0,0670	0,0630	$\bar{2}$ 79934	0,31460	0,00314
120	0,0680	0,0620	$\bar{2}$ 79239	0,32155	0,00267
			Siero di latte.		
0	0	0,131	$\bar{1}$ 11727	—	—
20	0,0225	0,1085	$\bar{1}$ 03543	0,08184	0,00409
40	0,0285	0.1025	$\bar{1}$ 01072	0,10655	0,00266
60	0,0332	0,0978	2 99034	0,12693	0,00211
80	0,0360	0,0950	$\bar{2}$ 97772	0,13955	0,00174
100	0,0372	0,0938	$\bar{2}$ 97220	0,14507	0 00145
120	0,0375	0,0935	$\bar{2}$ 97081	0,14646	0,00122
			Soluzione di lattosio.		
0	0	0,131	$\bar{1}$ 11727	—	—
20	0,00270	0,1283	$\bar{1}$ 10823	0,00894	0,000447
40	0,00395	0,1270	$\bar{1}$ 10380	0,01347	0,000339
60	0,00497	0,1260	$\bar{1}$ 10037	0,01690	0,000281
80	0,00542	0,1256	$\bar{1}$ 09898	0,01829	0,000228
100	0,00610	0,1249	$\bar{1}$ 09656	0,02071	0,000207
120	0,00650	0,1245	$\bar{1}$ 09517	0,02210	0,000184
140	0,00670	0,1243	$\bar{1}$ 09447	0,02280	0,000163

Uno sguardo a questa tabella mostra subito che k non è costante, ma va progressivamente e regolarmente diminuendo dall'inizio alla fine della ricerca. Ciò dimostra che il rapporto fra la concentrazione del substrato e la quantità di esso che si scinde nella unità di tempo non è costante ma va progressivamente diminuendo col tempo. In altre parole, la formola (1) delle reazioni unimolecolari non è applicabile al caso in esame.

Ma che si tratti di una reazione monomolecolare, non vi ha dubbio; altre sono dunque le cause della irregolarità. Innanzi tutto bisogna osservare che in generale l'equazione unimolecolare pura e semplice è applicabile soltanto a quelle reazioni che decorrono completamente, vale a dire in cui tutto il substrato praticamente si scinde, per la minima tendenza dei prodotti di scissione a ricomporre la sostanza madre: esempio tipico, l'inversione del saccarosio,

$$C_{12}H_{22}O_{11} = \text{destrosio} + \text{levulosio}.$$

Nel nostro caso, invece, la reazione è incompleta: essa si arresta, non quando tutto il lattosio è scomparso, ma quando l'acido lattico ha raggiunto una certa concentrazione, e si stabilisce un equilibrio tra la concentrazione della sostanza madre e quella delle sostanze da essa generate.

Consideriamo infatti i due esperimenti col latte. Nel 1°, la concentrazione iniziale del lattosio essendo di 0,09 gr. mol. $^0/_{00}$, ove la reazione fosse stata completa, l'acido avrebbe dovuto raggiungere una concentrazione di 0,36 gr. eq. per litro: quella in realtà raggiunta fu di 0,276 gr. eq. Nel 2° esperimento la concentrazione dell'acido avrebbe dovuto essere 0,52; fu invece 0,272 gr. eq. È quindi chiaro che la trasformazione si arresta prima che tutto il substrato sia scomparso, ed è naturale anche che l'equazione (1) abbia dato i risultati che si son visti. Lo stesso trovò, ad esempio, Bayliss [1], determinando la velocità di scissione della caseina per opera della tripsina, nel qual caso gli aminoacidi ostacolavano l'azione successiva del fermento. Ma un esempio tipico di reazione unimolecolare incompleta è data dall'amigdalina, che per l'azione dell'emulsina si scinde in aldeide benzoica, glucosio e acido cianidrico. Il Tammann [2], che studiò tale reazione, trovò che era ritardata progressivamente per l'accumularsi dei prodotti di essa nella soluzione. La percentuale del substrato rimanente variava con la temperatura, con la concentrazione del fermento, e con quella del substrato medesimo.

Il caso da me esaminato è simile a questi del Bayliss e del Tammann? La trasformazione del lattosio in acido lattico s'arresta, come la trasformazione della caseina e della amigdalina, per l'accumularsi dei prodotti della

[1] Bayliss, Arch. d. sc. biol. IX (suppl.), pag. 261 (1904).

[2] Tammann, Zeit. f. physik. Chem. III, pag. 35 (1889), e XVIII, pag. 436 (1895); Zeit. f. physiol. Chem. XVI, pag. 281 (1892).

reazione, i quali per l'azione dello stesso fermento tendono a ricomporre la sostanza onde provengono, e prima ritardano così la reazione, per poi arrestarla?

A noi non sembra. Indubbiamente è l'accumularsi dell'acido lattico che ritarda e poi arresta la scissione del lattosio; ma ciò non tanto per la tendenza dell'acido lattico a ricomporre il lattosio (tendenza che, probabilmente, come per il caso del glucosio e del levulosio, è trascurabile), quanto perchè l'acido sospende la vitalità dei batterii. Questa affermazione condurrebbe alla conclusione che *la fermentazione lattica non è processo di semplice natura enzimatica, bensì di natura batterica*, il che è negato da molti autori. Ma i fatti da noi osservati non ammettono altra spiegazione. Supponiamo, infatti, che l'arresto della scissione del lattosio provenga unicamente dal fatto che l'acido lattico che si forma tenda a ricomporre il lattosio. La reazione andrebbe allora scritta a questo modo:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \underset{(2)}{\overset{(1)}{\rightleftharpoons}} 4C_3H_6O_3 .$$

Bisognerebbe considerare due reazioni: una (1), decorrente da sinistra a destra, la cui velocità andrebbe progressivamente diminuendo per la diminuzione della concentrazione del substrato (lattosio), la cui costante di velocità sarebbe k_1; e un'altra (2), decorrente da destra a sinistra, la cui velocità andrebbe progressivamente crescendo per l'aumento della concentrazione del substrato (acido lattico), e la cui costante di velocità sarebbe k_2. È chiaro che, quando le due velocità fossero divenute eguali, nessuna modificazione avverrebbe più nel sistema, il quale verrebbe perciò a trovarsi in uno stato d'equilibrio, la cui costante K sarebbe rappresentata dal rapporto delle costanti di velocità fra le due reazioni inverse:

$$K = \frac{k_1}{k_2} .$$

Ma, nel caso ora considerato, il punto di equilibrio potrebbe essere spostato aumentando la concentrazione di una delle due sostanze. Ad es., il Tammann osservò che, quando la scissione dell'amigdalina s'era arrestata, bastava aggiungere altra amigdalina perchè, rotto l'equilibrio, la reazione ricominciasse. Ora dalle nostre ricerche risulta che nei due esperimenti col latte, pure essendo la concentrazione del lattosio differentissima (0,09 e 0,130 gr. mol. per litro), la reazione in tutti e due i casi si arrestò allo stesso punto, quando l'acido ebbe raggiunto la concentrazione di circa 0,270 gr. mol. per litro (corrispondente a una soluzione circa 2,5 % di acido lattico).

Ora non si può spiegare questo fatto altrimenti se non ammettendo che, *alla suddetta concentrazione dell'acido, la vitalità dei batterii, che s'era già venuta attenuando man mano che la concentrazione dell'acido cresceva*,

fosse del tutto sospesa. Il che dimostra che la vitalità dei batterii è indispensabile per la fermentazione lattica. Resta infine da spiegare un ultimo fatto: perchè mai nello esperimento con siero di latte, e molto di più in quello con soluzione di lattosio, la reazione s'arrestò a una concentrazione di acido notevolmente più bassa di quella riscontrata nel latte?

La contraddizione è solo apparente: quello che influisce sulla vitalità dei batterii non è l'acidità potenziale, che abbiamo determinato col metodo titrimetrico, ma bensì l'acidità attuale, vale a dire la concentrazione attuale degli idrogenioni. Ora è chiaro che avendo il latte una forza neutralizzatrice superiore a quella del siero, e questo avendola superiore a quella della soluzione di lattosio, il rapporto fra acidità potenziale ed attuale va diminuendo nei tre liquidi, dal latte alla soluzione di lattosio; così che, se avessimo misurato con un metodo fisico la concentrazione degli idrogenioni, probabilmente l'avremmo trovata eguale in tutti e tre i casi.

Chimica. — *La costituzione del protoplasma nelle cellule viventi.* Nota di Giuseppe Levi, presentata dal Corrisp. G. Galeotti.

Il metodo delle colture dei tessuti *in vitro* si presta mirabilmente alla soluzione di problemi istologici.

Le cellule emigrate dal pezzo trapiantato nel plasma, se si ha cura di distendere sul copri-oggetti il plasma ancora liquido in uno strato assai tenue, si appiattiscono a tale punto, che diventano delle lamine di estrema sottigliezza, dimodochè l'analisi dell'intima costituzione del protoplasma viene grandemente facilitata. La coltura viene esaminata al microscopio, mantenendo quest'ultimo in un termostato Pfeiffer alla temperatura di 39°.

Le cellule mesenchimali coltivate in plasma si presentano a forma variabile: affusate, stellate, triangolari, con numerosi prolungamenti, spesso ramificati.

La forma della cellula dipende da varî fattori, non sempre esattamente determinabili, pur essendo eguale la quantità di plasma. Anzitutto dal tessuto dal quale la cellula proviene: ho notato, ad esempio, che, mentre le cellule mesenchimali del miocardio e del tegumento e dei miotomi hanno prevalentemente la forma di lamelle con tozzi prolungamenti, le cellule mesenchimali dei gangli spinali emettono invece prolungamenti sottili, non di rado estremamente lunghi.

Le varie cellule sono talora isolate, altre volte riunite in serie; anche i singoli punti di una stessa coltura presentano diversità notevolissime.

La cellula acquista una forma lamellare soltanto dopo 14-20 ore di permanenza della coltura nel termostato. Invece le colture di 3-10 ore

di vita sono meno adatte per tali osservazioni; in queste le cellule periferiche emettono prolungamenti lunghi, filiformi e ramificati, successivamente fa capolino un cappuccio di citoplasma, poi il nucleo; e soltanto più tardi la cellula diviene visibile nella sua totalità.

Poche parole sul nucleo: questo si presenta in forma di una grossa vescicola, sferica od ovale; una forma molto allungata ha il nucleo delle cellule più spiccatamente affusate; il contenuto nucleare delle cellule in riposo è otticamente omogeneo, ed il suo indice di refrazione non è molto diverso da quello del citoplasma. Contiene una o due masse molto refrangenti, che corrispondono a quelli che vengono comunemente chiamati nucleoli, sferiche od ovali od a forma irregolare; in una stessa cellula la forma dei nucleoli cambia continuamente; si disgregano in granuli per poi ricostituirsi in una massa compatta, oppure emettono dei prolungamenti.

Nel citoplasma si distingue una parte fondamentale, poco refrangente, a costituzione perfettamente omogenea; neppure coi mezzi ottici più potenti riuscii a distinguere in questa parte del citoplasma, che è di gran lunga la prevalente, una struttura qualsiasi; la differenza dell'indice di refrazione fra il citoplasma ed il plasma circostante non è molto elevata, tanto che il contorno cellulare non si distingue affatto nelle colture fortemente illuminate col condensatore.

È evidente che la refrangenza del citoplasma è direttamente proporzionale al suo spessore: è relativamente rilevante nella parte contigua al nucleo, ove la lamina protoplasmatica è meno assottigliata; va diminuendo verso la parte distale dei prolungamenti ameboidi, ove il citoplasma è in forma di una lamina tenue. Le condizioni suddette rendono spesso difficilmente apprezzabili i limiti di questi prolungamenti.

In questa parte omogenea del citoplasma sono sospesi gli organi cellulari in forma di filamenti e di granulazioni di vario volume; gli uni e gli altri sono in continuo movimento; i filamenti (che definiremo senz'altro come centrioconti) ed i grossi granuli si spostano lentamente: con rapidità maggiore i granuli più minuti.

Gli uni e gli altri si differenziano otticamente dal citoplasma, nel quale sono immersi, per il loro indice di refrazione più elevato; tanto nettamente che si riesce agevolmente a determinarne il numero ed a riprodurli con l'apparecchio da disegno; e la sola difficolià, che ne ostacola la riproduzione con quel mezzo, è il continuo spostamento ed i mutamenti di forma che essi subiscono.

Esaminado una stessa cellula a brevi intervalli, anche di frazioni di minuto, apprezziamo un mutamento nella sede dei singoli filamenti, e contemporaneamente la loro forma si modifica: alcuni si allungano e si assottigliano; altri si accorciano e divengono più tozzi; ed il cambiamento di forma è accompagnato da un aumento nella loro refrangenza: il che fa supporre che non soltanto la forma, ma anche lo stato fisico sia mutato.

Oppure certi bastoncini si riuniscono con rapidità sorprendente in serie, costituendo un lungo filamento; questo fatto avviene di solito nelle cellule con lunghi prolungamenti.

Mentre i filamenti di cui ci siamo finora occupati sono un attributo costante di tutte le cellule, le granulazioni invece possono anche mancare e quando esistono offrono una costanza di tipo e di distribuzione di gran lunga minore di fronte ai filamenti; variabilità che in parte è in correlazione con altri caratteri morfologici della cellula, in parte con la fase della sua attività biologica.

Diciamo, ora, dei caratteri fisici delle granulazioni. Queste sono più refrangenti dei condrioconti, il che permette di distinguerle anche ad un medio ingrandimento ed in condizioni meno favorevoli d'illuminazione; hanno differente volume; spesso sono minutissime, ed in tal caso sono caratterizzate da una grande mobilità; si spostano rapidamente, insinuandosi negli interstizî fra i condrioconti, quasi fossero sospinte da un movimento di propulsione; talora dopo essersi insinuate sin quasi ad un'estremità della cellula, sono ricacciate di nuovo verso il punto di partenza.

In quanto alla distribuzione rispettiva tra filamenti e granuli, ho notato che nella parte del citoplasma che si trova presso il nucleo prevalgono i corti filamenti ed i granuli, mentre che nel tratto più distale della cellula e dei prolungamenti si trovano di preferenza i filamenti più lunghi.

Quale rapporto sussiste tra filamenti e granulazioni?

Il rispondere a tale quesito è più difficile di quanto non possa sembrare a prima giunta; anche quando fissiamo la nostra attenzione sopra un'unica cellula per parecchio tempo, i mutamenti nella sede e nella forma degli organuli in essa contenuti sono così rapidi che il seguire il destino di ciascuno di essi è cosa veramente ardua.

Dapprima propendevo per ritenere che non esistesse un rapporto genetico tra filamenti e granuli: e questa mia convinzione si fondava sul fatto che i condrioconti son sempre lisci; mai ho notato forme a rosario, le quali lascino supporre una frammentazione lineare nei filamenti.

Piuttosto mi è sembrato che talora dall'estremità di un filamento si distaccassero dei minuti granuli; e, più sovente, che dei corti filamenti divenissero gradatamente più tozzi e si trasformassero in granulazioni: e queste alla lor volta ripercorrevano talora il cammino fatto, e ridivenivano filamentose.

Nelle cellule espanse in lunghi prolungamenti ho notato la riunione di molti filamenti in serie lineare; ne risulta un unico lunghissimo condrioconto il quale tosto si frammenta di nuovo in varî segmenti; e questi, dopo breve tempo, si ricostituiscono in una nuova unità. Sovente ho notato l'incurvamento di filamenti in anse od in anelli, che ben presto si raddrizzano. Talora due filamenti si accollano, anzichè in serie lineare, a V od a T, e nel

punto di congiunzione si nota un ispessimento; ma il fenomeno è fugace, ed i due filamenti tosto si liberano.

Tali spostamenti dei condrioconti sono certamente correlativi al movimento ameboide della cellula; quanto più attivo è il movimento, tanto più vivace è il cambiamento di sede e di forma dei filamenti. Con ciò non intendo di affermare che si tratti di spostamenti passivi: ed anzi io trassi dalle mie ricerche la convinzione, che i filamenti siano dotati di un certo grado di contrattilità; se essi non possedessero tale proprietà, non mi saprei spiegare i mutamenti nella loro forma. E, d'altro canto, anche in cellule nelle quali i movimenti ameboidi sono estremamente lenti, quali quelli dell'ectoderma tegumentario di embrioni di pollo, ho osservato analoghi mutamenti nella forma e nella sede del condrioma.

Quale valore abbia questo mutamento, non mi fu dato finora di stabilire. Ma insisto sovra un carattere che ritengo importante ed al quale ho più sopra accennato: quello della loro reversibilità.

I fenomeni da me osservati trovano il loro riscontro in quelli illustrati dal Pensa (1) nel condrioma di cellule epidermiche di giovani foglioline di rosa viventi; filamenti anastomizzati a rete si trasformavano in una massa spugnosa, per poi riacquistare le forme di filamenti; si trattava, anche in questo caso di fenomeni reversibili. Ed il Pensa esprime il convincimento, fondato sulle sue osservazioni su elementi cartilaginosi, che anche il condrioma delle cellule animali sia qualche cosa di instabile nella sua forma e disposizione.

Gli organi cellulari fin qui descritti non sono certo i soli che io abbia osservati nelle cellule coltivate *in vitro*. Spesso ho notato la comparsa di goccioline di grasso; e queste potevano essere tanto numerose e grandi, che il corpo cellulare ne è completamente riempito. Non rara era pure la comparsa di granulazioni di natura proteica.

Queste sostanze metaplasmatiche si distinguevano facilmente dai condriosomi, oltre che per il maggior volume, anche per la più spiccata refrangenza; esse si differenziavano di preferenza in colture di qualche giorno di vita, e la loro comparsa preludeva sovente a gravi alterazioni della cellula. Però una piccola quantità di grasso è compatibile, anche in questi elementi con la vitalità della cellula, ed anzi ho spesso visto, tanto in colture viventi quanto in colture fissate, cellule in mitosi contenenti abbondante grasso.

Se il condrioma abbia una parte nell'elaborazione di queste sostanze, per il momento tralascio di discutere.

Le mie ricerche dimostrano adunque che:

1°) che la parte fondamentale del citoplasma è un colloide liquido - un sol - senza struttura veruna, nel quale sono sospesi degli organuli

(1) Pensa A., *Condriosomi o pigmento autocianico nelle cellule vegetali*. Anat. Anz., Bd. 45 (1913).

dotati di proprietà fisiche ben definite e nettamente differenziati dalla prima, i condriosomi:

2°) i condriosomi cambiano continuamente di sede e di forma, anche indipendentemente dai movimenti ameboidi delle cellule; più sensibile è il mutamento di forma del condrioma durante la mitosi; e durante questo processo la parte fondamentale liquida del citoplasma diminuisce, forse per perdita d'acqua;

3°) i cambiamenti nella forma del condrioma sono sempre reversibili;

4°) che le strutture (filare od alveolare), le quali furono ritenute un attributo costante del protoplasma vivente, hanno il valore di differenzazioni funzionali, dato che esse mancano nelle cellule embrionali differenziate, quali sono quelle da me studiate; perchè, tenendo conto dei caratteri dei condriosomi (mobilità e grande mutabilità di forma), non possiamo considerarli come l'esponente della struttura filare del protoplasma, come vuole il Meves.

Chimica fisiologica. — *Sulle azioni enzimatiche del sangue riguardanti il glicosio.* II: *Distruzione e condensazione del glicosio per opera del sangue circolato, con o senza glicosio, nel pancreas sopravvivente.* Nota del dott. Ugo Lombroso, presentata dal Socio L. Luciani.

Abbiamo visto, nella precedente Nota, che il sangue di cane normale è capace di esercitare due azioni differenti di fronte al glicosio in esso contenuto: l'una delle quali conduce ad una condensazione, l'altra ad una distruzione di glicosio.

Ambedue questi fenomeni si presentano in misura assai variabile da caso a caso, ma però non mai così cospicua da modificare profondamente, nelle prime 12 ore di permanenza in termostato, il potere riducente del sangue, al quale sia stato aggiunto glicosio nella proporzione di 0.5 - 1 %.

Considerando la capacità a distruggere il glicosio del sangue normale in generale, si può senz'altro escludere l'ipotesi che il differente comportamento nel consumare il glicosio, osservato nelle esperienze di circolazione in organi isolati sopravviventi [1], si debba ad una diversa attività glicolitica del sangue adoperato, poichè la quantità del glicosio distrutto fu, nel maggior numero dei casi, di troppo maggiore a quanto potevasi attendere dalla glicolisi per opera del sangue.

[1] Esperienze inedite ricordate e riassunte nella Nota precedente.

Potevasi però supporre, per spiegare in queste esperienze il diverso consumo del glicosio in rapporto di dipendenza coll'attività glicolitica del sangue, che avvenisse una modificazione di tale attività durante la circolazione, nel senso che gli organi dimostratisi più efficaci determinassero una corrispondente elevazione del potere glicolitico del sangue.

In favore di una tale ipotesi depone il risultato di precedenti ricerche [1] nelle quali ho dimostrato che si esalta profondamente l'attività enzimatica di un tessuto quando si faccia in esso circolare una certa quantità di quella sostanza sulla quale si esplica l'azione dell'enzima. Così ad esempio, facendo circolare, nell'intestino isolato di cane, sangue contenente saccarosio, nell'estratto intestinale si manifesta un potere inversivo quattro-cinque volte più elevato.

Potevasi quindi ammettere che gli organi più attivi nella distruzione del glicosio in essi circolante, fossero quelli che possedessero l'attitudine ad elaborare un enzima glicolitico e che il glicosio aggiunto al sangue usato per la loro circolazione avesse appunto servito da stimolo adeguato ad esaltare tale loro funzione.

Le mie prime ricerche pel controllo di questa ipotesi furono rivolte al pancreas, organo che presentava il massimo interesse per più ragioni. Anzitutto perchè erasi dimostrato assai attivo nel consumo del glicosio; secondariamente, perchè è precisamente al pancreas che si attribuisce, dalla maggioranza degli studiosi, il compito di elaborare l'enzima glicolitico; tantochè l'insorgere della glicosuria dopo l'estirpazione del pancreas si giustifica come dovuto alla mancanza della sua secrezione interna glicolitica.

Pertanto io mi proposi di indagare se l'aggiunta di glicosio al sangue circolante nel pancreas fosse capace di determinare un'esaltazione del potere glicolitico; nel qual caso sarebbe rimasta avvalorata l'ipotesi della funzione glicolitica del pancreas. Se invece ciò non si fosse verificato, tal fatto oltre a costituire un argomento negativo per la concezione della funzione interna del pancreas, avrebbe testimoniato in favore della concezione, secondo la quale il consumo del glicosio negli organi isolati è dovuta ad un'azione specifica del tessuto stesso dipendente dal suo metabolismo funzionale e non da un enzima glicolitico del liquido circolante.

* * *

Le esperienze vennero eseguite nel seguente modo:

Dissanguato rapidamente un cane di grossa taglia, aggiungevo, al sangue defibrinato, glicosio in ragione del 0,5 - 1 %. Una parte del sangue veniva prelevato come campione, l'altra parte serviva per la circolazione del pancreas dello stesso animale. La cannula per la circolazione era innestata nel-

[1] Lo Sperimentale, LXIX, pp. 425-446, an. 1915.

l'arteria duodenal-pancreatica: perciò una frazione del pancreas, il *processus uncinatus*, non veniva irrorata. Con pinze ricurve a pressione impedivo al sangue di circolare nel segmento di duodeno aderente al pancreas.

La circolazione veniva continuata per un'ora, un'ora e mezzo al massimo. Quindi si determinava il contenuto in glicosio nel sangue circolato, e nel campione, tenuto per ugual tempo alla stessa temperatura con e senza idrolisi con HCl. Per i metodi usati per la dealbuminizzazione e per il dosaggio, valgono le norme esposte nella Nota precedente.

Campioni di sangue circolato e non circolato venivano posti in termostato a 38°, previa aggiunta di toluolo; e si praticavano, a varia distanza di tempo, successivi dosaggi del glicosio (con e senza idrolisi con HCl).

Avendomi queste esperienze dimostrato un elevatissimo aumento dell'enzima glicolitico, ho voluto indagare se uguale risultato potevasi ottenere con la circolazione con sangue puro.

Se cioè, aggiungendo a sangue puro, circolato per un ugual tempo in pancreas sopravvivente, una quantità di glicosio (0.5 - 1 %) simile a quella usata nelle precedenti esperienze, potevasi avvertire una corrispondente elevazione della glicolisi.

I. — Cane kg. 18.900. Pancreas, peso gr. 25; dopo circolazione, gr. 30. Sangue cc. 250 + 2,5 gr. glucosio. Durata della circolazione, ore 1 ¼. Pressione 80-100 mm. Hg.

Appena cessata la circolazione	10 cc.	sangue	non circolato	. . . . .	potere riducente	=	98.8 mgr. glic.
	10 cc.	»	»	dopo idrolisi con HCl	»	=	104.1 »
	10 cc.	»	circolato	. . . . .	»	=	84.5 »
	10 cc.	»	»	dopo idrolisi con HCl	»	=	88.1 »
Dopo 3 ore di permanenza termostato	10 cc.	sangue	non circolato	. . . . .	potere riducente	=	96.2 »
	10 cc.	»	»	dopo idrolisi con HCl	»	=	101.3 »
	10 cc.	»	circolato	. . . . .	»	=	66.2 »
	10 cc.	»	»	dopo idrolisi con HCl	»	=	68.3 »
Dopo 24 ore di permanenza termostato	10 cc.	sangue	non circolato	. . . . .	potere riducente	=	94.8 »
	10 cc.	»	»	dopo idrolisi con HCl	»	=	62.4 »

(non si ricerca il potere riducente dopo idrolisi con HCl)

II. — Cane kg. 31. Pancreas, peso gr. 65; dopo circolazione, gr. 70. Sangue cc. 250 + 1.25 gr. glucosio. Durata della circolazione ore 1 ¼. Pressione 80-100 mm. Hg.

Appena cessata la circolazione	10 cc.	sangue	non circolato	. . . . .	potere riducente	=	49.3 mgr. glic.
	10 cc.	»	»	dopo idrolisi con HCl	»	=	54.3 »
	10 cc.	»	circolato	. . . . .	»	=	32.3 »
	10 cc.	»	»	dopo idrolisi con HCl	»	=	32.5 »
Dopo 3 ore di permanenza termostato	10 cc.	sangue	non circolato	. . . . .	potere riducente	=	44.1 »
	10 cc.	»	»	dopo idrolisi con HCl	»	=	47.6 »
	10 cc.	»	circolato	. . . . .	»	=	23.8 »
	10 cc.	»	»	dopo idrolisi con HCl	»	=	24.3 »

III. — Cane kg. 23. Pancreas, peso gr. 45; dopo circolazione, gr. 52. Sangue usato per la circolazione cc. 300. Pressione 80-100 mm. Hg. Durata della circolazione ore 1.
A 100 cc. di sangue circolato ed a 100 cc. di sangue non circolato si aggiunge 1 gr. di glucosio.

Dopo 2 ore di permanenza termostato	10 cc.	sangue	non circolato	. . . . .	potere riducente	=	93.7 mgr. glic.
	10 cc.	»	»	dopo idrolisi con HCl	»	=	102.0 »
	10 cc.	»	circolato	. . . . .	»	=	86.0 »
	10 cc.	»	»	dopo idrolisi con HCl	»	=	103.0 »
Dopo 6 ore di permanenza termostato	10 cc.	sangue	non circolato	. . . . .	potere riducente	=	101.0 »
	10 cc.	»	»	dopo idrolisi con HCl	»	=	102.0 »
	10 cc.	»	circolato	. . . . .	»	=	98.0 »
	10 cc.	»	»	dopo idrolisi con HCl	»	=	102.0 »
Dopo 18 ore di permanenza termostato	10 cc.	sangue	non circolato	. . . . .	potere riducente	=	99.0 »
	10 cc.	»	»	dopo idrolisi con HCl	»	=	99.0 »
	10 cc.	»	circolato	. . . . .	»	=	96.0 »
	10 cc.	»	»	dopo idrolisi con HCl	»	=	97.0 »

IV. — Cane kg. 23. Pancreas, peso gr. 40; dopo circolazione, gr. 45. Sangue cc. 150. Pressione 80-100 mm. Hg. Durata della circolazione ore 1 ½.
A 100 cc. di sangue circolato ed a 100 cc. di sangue non circolato si aggiungono 0.5 gr. di glucosio.

Dopo 3 ore di permanenza termostato	10 cc.	sangue	non circolato	. . . . .	potere riducente	=	49.2 mgr. glic.
	10 cc.	»	»	dopo idrolisi con HCl	»	=	52.7 »
	10 cc.	»	circolato	. . . . .	»	=	22.8 »
	10 cc.	»	»	dopo idrolisi con HCl	»	=	50.6 »
Dopo 6 ore di permanenza termostato	10 cc.	sangue	non circolato	. . . . .	potere riducente	=	49.0 »
	10 cc.	»	»	dopo idrolisi con HCl	»	=	51.2 »
	10 cc.	»	circolato	. . . . .	»	=	48.2 »
	10 cc.	»	»	dopo idrolisi con HCl	»	=	50.2 »
Dopo 18 ore di permanenza termostato	10 cc.	sangue	non circolato	. . . . .	potere riducente	=	47.1 »
	10 cc.	»	»	dopo idrolisi con HCl	»	=	51.2 »
	10 cc.	»	circolato	. . . . .	»	=	36.8 »
	10 cc.	»	»	dopo idrolisi con HCl	»	=	37.3 »

Dalle presenti ricerche risulta che:

1) Quando in un pancreas di cane normale si fa circolare, sangue contenente glicosio (0,5 - 1 %), parte di questo glicosio viene consumato; e nel sangue compare un'intensa attività glicolitica, capace di distruggere in poche ore una cospicua porzione del glicosio rimasto. Tanto più interessante riesce questo risultato, quando si considera che l'attività glicolitica nel sangue normale fu sempre riscontrata assai lieve, capace di distruggere una frazione minima del glucosio contenuto in eguale proporzione nel sangue.

2) Non si avverte in queste esperienze una modificazione della attitudine a condensare il glicosio, di fronte a quanto si avverte nel sangue normale. Se mai, tale attitudine è ridotta.

3) Quando si fa circolare, in pancreas di cane normale, sangue puro, e vi si aggiunge, dopo la circolazione, glicosio nella proporzione di 0,5 - 1 %, si constata che il potere glicolitico non si modifica come nelle esperienze precedenti. Esso si conserva uguale al normale, e, tutto al più, si ottiene una lieve maggior distruzione del glicosio nei periodi di prolungata permanenza in termostato.

4) Il sangue che ha circolato puro nel pancreas dimostra una singolare attitudine a provocare sul glicosio, aggiunto in seguito, dopo la circolazione, quel fenomeno sintetizzante che in misura assai più limitata possiede anche il sangue normale.

Questo risultato, nelle varie esperienze da me eseguite non si presentò sempre con la stessa intensità. In qualche caso fu così cospicuo da aversi una differenza nei dosaggi, prima e dopo idrolisi con HCl, maggiore al 50 %; in altri, invece, fu appena del 20 %.

Su questo interessantissimo fenomeno (che, come vedremo, si è presentato ancor più manifesto nelle esperienze coll'intestino), sulle ragioni per cui si presenta ora più intenso ora meno, ecc., sono in corso ulteriori esperienze sulle quali riferirò.

Le due differenti attitudini, che, come avevamo verificato nelle ricerche anteriori, sono presenti in scarsa misura nel sangue normale, possono modificarsi profondamente durante la circolazione nel pancreas. Ma (e ciò è rimarchevole) non ugualmente nè simultaneamente: in quanto che, se nel sangue circolante si contiene glicosio, si esalta soltanto l'attività glicolitica; se non si contiene glicosio, è invece l'altra attitudine, quella sintetizzante, che subisce un'esaltazione specifica.

Chimica fisiologica. — *Sintesi del nuovo tripeptide glicociamilglicilglicina* [1]. Nota del dott. A. Clementi, presentata dal Corrisp. D. Lo Monaco.

La classe dei guanidopolipeptidi presenta un grandissimo interesse non solo chimico, ma anche fisiologico, poichè il più elevato rappresentante di essi, l'arginilarginina, come è stato dimostrato dalle ricerche di Kossel [2], di Goto [3] e di Hirayama [4], si trova in natura nella molecola delle protamine, e poichè questi corpi si prestano in modo speciale, come io ho rilevato

[1] Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica Fisiologica della R. Università di Roma.

[2] Kossel, *Ueber die Constitution der einfachsten Eeiweisstoffe*. Zeitschr. f. physiol. Chemie, *25*, 1898.

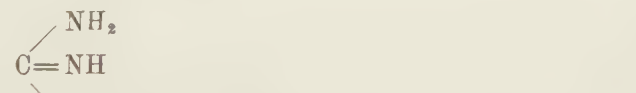
[3] Goto, *Ueber die Protamine*. Zeitschr. f. physiol. chemie, *37*.

[4] Hirayama, *Ueber die Einwirkungen einiger Säurecloride auf Protamine*. Zeitschr. f. physiol. Chemie, *59*, 285, an. 1909.

recentemente, per lo studio del problema importantissimo, riguardante l'*influenza, che la modificazione apportata alla costituzione chimica della molecola dei polipeptidi esercita sulla capacità della erepsina intestinale ad operarne la scissione idrolitica.* Dalle ricerche di Fischer (1), di Abderhalden e dei loro scolari (2) sulla azione dei fermenti proteolitici del tubo gastro-enterico sui polipeptidi, risulterebbe che da questo punto di vista vi è una differenza fondamentale tra la *pepsina gastrica*, la *tripsina pancreatica* e la *erepsina intestinale*; secondo questi autori, mentre la *pepsina gastrica* non è capace di idrolizzare alcuno dei polipeptidi finora noti (incluso il più complesso di essi: l'octadecapeptide (leucil-triglicil-leucil-triglicil-leucil-octaglicilglicina), e la *tripsina pancreatica* ne idrolizza alcuni mentre è incapace di idrolizzarne altri, la *erepsina intestinale* invece sarebbe atta a idrolizzare tutti i polipeptidi finora conosciuti.

Non era stato ricercato da alcuno, se l'attitudine della erepsina intestinale ad idrolizzare i polipeptidi permanga o meno nel caso in cui la molecola di questi venga artificialmente modificata nella sua costituzione chimica, quando io mi proposi, avendo compiuto la sintesi della guanidoglicilglicina, di studiarne il comportamento verso la erepsina intestinale (3); poichè dalle mie ricerche risulta, che la guanidoglicilglicina non viene idrolizzata dalla erepsina, mentre dalle ricerche di Abderhalden e Teruuchi (4) risulta, che la glicilglicina viene idrolizzata dall'erepsina intestinale, resta dimostrato, che in seguito alla *modificazione* della costituzione chimica della *molecola* della glicilglicina, la *erepsina perde* la propria attitudine a operarne la scissione idrolitica. Per la soluzione del problema della specificità di azione della erepsina intestinale, è di grande importanza stabilire, se il fatto, surrilevato per la guanidoglicilglicina, valga anche per omologhi superiori di questo dipeptide, o per corpi della stessa classe, alla cui costituzione partecipano aminoacidi diversi dalla glicocolla.

Indotto da queste considerazioni mi sono accinto alla sintesi dell'omologo immediatamente superiore della guanidoglicilglicina, che è rappresentato dalla guanido-di-glicil-glicina:



(guanido-glicil-glicil-glicina o glicociamil-glicil-glicina).

(1) Fischer und Bergell, *Spaltung einiger Dipeptide durch Pankreasferment* (Berichte d. deutsch. chem. Gesell. *37*, 1904); Fischer und Abderhalden, *Ueber das Verhalten Verschiedener Polypeptide gegen Pankreassaft und Magensaft* (Zeitschr. f. physiol. Chemie, *46*, 1905).

(2) Abderhalden, *Lehrbuch der Physiologischen Chemie*. Berlin, 1914.

(3) Clementi, I. *Sintesi della guanidoglicilglicina*; II. *Comportamento della guanidoglicilglicina verso i fermenti digerenti.* Gazzetta chimica italiana, anno XV, parte II, fasc. IX.

(4) Abderhalden und Teruuchi, *Studien uber die proteolitische Wirkung der Pressäfte sowie des Darmsaftes.* Zeitschr. f. physiol. Chemie, *49*, 1906.

Per la sintesi di questo corpo ho applicato, con risultato positivo, un procedimento analogo a quello, che precedentemente adoperai per la sintesi della guanidoglicilglicina. Infatti, facendo reagire la diglicilglicina (in soluzione basica per aggiunta di ammoniaca) con la cianamide, si separa dopo circa 10 giorni in bellissimi aghi un corpo il quale, per la sua pochissima solubilità in acqua, si riconosce esser diverso dalla diglicilglicina, e pel suo comportamento alla titolazione al formolo si riconosce, come il prodotto della condensazione della cianamide colla diglicilglicina; infatti la glicociamil-glicilglicina nella titolazione al formolo teoricamente deve comportarsi come un corpo neutrale, poichè il gruppo aminico libero della diglicil-glicina viene trasformato in gruppo guanidinico secondo la seguente equazione:

$$\begin{array}{l} NH_2 \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad NH_2 \\ | \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad / \\ CH_2.CO.NH.CH_2.CO.NH.CH_2.CO.OH. + C \equiv N = \\ \qquad\quad NH_2 \qquad\qquad\qquad\qquad\quad \text{(diglicilglicina)} \qquad\qquad\qquad \text{(cianammide)} \\ \qquad\quad / \\ \qquad C = NH \\ \qquad\quad \backslash \\ \qquad\quad NH.CH_2.CO.NH.CH_2.CO.NH.CH_2.CO.OH \end{array}$$

In effetti, 2,3 cgr. del nuovo corpo da me ottenuto richiedono, nella titolazione al formolo, 0 cc. di idrato di sodio 1/10 *n*, laddove 2,3 cgr. di diglicilglicina richiederebbero, alla titolazione al formolo, un cc. di idrato di sodio 1/10*n*.

Sull'analisi elementare della guanidodiglicilglicina e sul suo comportamento verso i fermenti digerenti, riferirò ulteriormente, quando disporrò di una sufficiente quantità del tripeptide stesso.

Chimica. — *Coefficienti di temperatura di trasformazioni fototropiche con luci monocromatiche* (1). Nota II di M. Padoa e A. Zazzaroni, presentata dal Socio G. Ciamician.

Abbiamo messo in rilievo, in passato (2), che gli innalzamenti di temperatura accelerano tanto più il processo di coloramento alla luce di una sostanza fototropa, il sale sodico dell'acido diacetildiaminostilbendisolfonico, quanto maggiore è la lunghezza d'onda della luce agente. Ci eravamo proposti di verificare fatti analoghi in altre sostanze fototrope, ed ora possiamo render conto dei risultati delle relative esperienze.

I. *Fenilidrazone della benzaldeide.* I dati seguenti si riferiscono ai tempi necessarî, alle varie temperature, per portare uno strato della sostanza

(1) Lavoro eseguito nel laboratorio di chimica generale della R. Università di Bologna.

(2) M. Padoa e A. Zazzaroni, questi Rendiconti, 1915, I, pag. 828.

ad una medesima colorazione-campione: anche nel sèguito i valori riportati sono le medie di parecchie esperienze.

Luce bleu-scura (1)

Temperature.	40°	30°	20°
Tempi	1'29"	1'36"	1'44"

Luce violetta

Temperature. . . .	14°	20°	40°	50°
Tempi	33'35"	33'15"	30'20"	28'30"

La luce verde non ha azione sensibile, e quindi non si potè determinare il relativo coefficiente; le luci verde e gialla non ci risulta che agiscano come scoloranti sull'idrazone precedentemente impressionato con quelle di minore lunghezza d'onda (2).

Dalle osservazioni surriferite si ricavano i seguenti valori per i coefficienti di temperatura, che raffrontiamo con quello, già noto in precedenza (3), per la luce bianca:

Luce bleu.	1,08
» violetta	1,04
» bianca.	1,066

Anche qui riscontriamo il maggior coefficiente per la luce di maggior lunghezza d'onda; per la luce bianca si ha un valore intermedio, come è naturale.

II. *o-Tolilosazone del benzile.*

Luce bianca

Temperature. . . .	15°	25°	35°	45°	55°
Tempi	39"5	37"5	36"	33"5	—

Luce bleu-scura

Temperature. . . .	15°	25°	35°	45°
Tempi	37"	33"5	29"5	26"

I coefficienti di temperatura che si calcolano da queste misure sono i seguenti:

Luce bianca	1,05
» bleu	1,12

(1) Per i dati riguardanti le sorgenti d'illuminazione, le lunghzze d'onda delle luci colorate ecc., rimandiamo il lettore alla Nota sopra citata.

(2) Secondo Stobbe (Liebig's Annalen, *359*, 44) tale azione avrebbe luogo.

(3) Vedi M. Padoa e Teresa Minganti, questi Rendiconti, 1913, II, pag. 505.

Con altre luci colorate non potemmo fare esperienze, perchè esse non agiscono a sufficienza. Per analoghe ragioni, e cioè per la ristrettezza del campo spettrale di sensibilità, non si dimostrarono adatte a simili esperienze le seguenti sostanze fototrope: saliciliden-o-cloroanilina, disaliciliden-m-fenilendiamina, saliciliden-m-toluidina.

III. *Trifenilfulgide.* Coloramento.

	Luce bleu-scura			
Temperature. . . .	18°	28°	38°	48°
Tempi *a*)	7″25	5″50	4″20	3″0
» *b*) (1). . . .	10″	8″	6″5	5″

	Luce verde		
Temperature.	25°	35°	45°
Tempi	168″	102″	60″5

Come si vede, il coefficiente di temperatura è assai maggiore per la luce a più grande lunghezza d'onda:

Luce bleu.	1,29
» verde	1,67

Scoloramento. In conformità a quanto asserisce lo Stobbe (loc. cit.), le luci gialla e rossa esercitano una notevole azione scolorante sul fulgide impressionato in precedenza.

	Luce rossa (718-639 $\mu\mu$) (2)	
Temperature	23°	33°
Tempi	23″3	21″6

	Luce gialla (614-574 $\mu\mu$)		
Temperature	28°	38°	48°
Tempi	7″6	8″3	9″6

Anche qui il coefficiente di temperatura aumenta col crescere della lunghezza d'onda:

Luce gialla	0,89
» rossa	1,08

È singolare il fatto che, per la luce gialla, l'aumento di temperatura fa diminuire, anzichè aumentare, la velocità di scoloramento: l'esistenza di

(1) Nella serie *b*) la colorazione raggiunta era più intensa che non nella serie *a*).

(2) Il filtro rosso era fatto con soluzioni di cristalvioletto e di cromato potassico; quello giallo, con soluzioni di solfato di nichel, cromato potassico e permanganato.

coefficienti di temperatura minori dell'unità era stata del resto già osservata in un'altra reazione, non fotochimica (1).

Nel nostro caso dovrebbe esistere una lunghezza d'onda intermedia, fra le due zone sperimentate, la cui azione sarebbe indipendente dalla temperatura, dovendo passare il coefficiente di temperatura, con variazione continua, da un valore inferiore ad uno superiore all'unità.

Dal complesso di queste nostre esperienze viene confermato il fatto che nelle trasformazioni fototropiche, così di coloramento come di scoloramento, i coefficienti di temperatura aumentano col crescere della lunghezza d'onda della luce agente.

Il fatto che nel processo di coloramento del fulgide si trovino coefficienti maggiori che non nello scoloramento, benchè il primo sia prodotto dalle luci di minor lunghezza d'onda, non contraddice la nostra asserzione, trattandosi (come si è veduto altrove, dalla diversità del meccanismo) di due processi completamente indipendenti.

Mineralogia. — *Sulle costanti cristallografiche dell'epidoto e della clinozoisite fra* + 15° e + 400° (2). Nota di Fausta Balzac, presentata dal Socio E. Artini.

Lo studio delle variazioni, che presentano gli angoli dei cristalli quando vengono misurati a temperature differenti, offre un grande interesse, specialmente quando si prendano in esame composti appartenenti a serie isomorfe. Di indagini di questo genere se ne conoscono ancora poche: dopo le ricerche classiche e fondamentali del Mitscherlich, non se ne sono avute che alcune poche, isolate, dovute allo Schauf, all'Arzruni, ecc. Soltanto da pochi anni il Rinne ed i suoi allievi hanno incominciato ad occuparsi ampiamente della questione; ed anche il Geophysical Laboratory di Washington, per opera principalmente del Wright, si è messo su quella via.

Recentemente, io ho avuto occasione di eseguire alcune indagini sui minerali del gruppo epidoto; e mi parve utile di portare allo studio di questi minerali un maggior contributo, sottoponendo alcuni di essi all'azione prolungata di temperature crescenti. Quest'esame si presentava particolarmente interessante, costituendo i minerali in questione delle soluzioni solide, nelle quali le quantità variabili degli elementi sostituenti l'alluminio, che è l'elemento trivalente fondamentale, determinano già, com'è noto, importanti cambiamenti di alcune proprietà fisiche.

(1) Skrabal e Weberitsch, Berichte, *47*, 117; id. id., Monatshefte, *35*, 1157.

(2) Lavoro eseguito nell'Istituto di mineralogia della R. Università di Torino, diretto dal prof. Ferruccio Zambonini.

Basai le mie osservazioni sopra alcuni cristalli di epidoto della Knappenwand e di clinozoisite della Goslerwand che mi furono cortesemente affidati dal prof. Zambonini, al quale rinnovo qui i miei ringraziamenti. Avrei voluto estendere lo stesso esame alla piemontite, silicato anche meno studiato, ma ciò non mi fu possibile, non avendo potuto disporre di cristalli rispondenti a tutti i requisiti richiesti per tal genere di ricerche.

Di epidoto misurai un cristallo bellissimo, sul quale ho potuto facilmente osservare le variazioni subìte da tre angoli indipendenti dalla simmetria cristallina, e, precisamente, da $001 \frown 100$, $001 \frown \bar{1}11$ e $11\bar{1} \frown \bar{1}11$.

Per la clinozoisite, non avendo un cristallo egualmente ben sviluppato, nè limitato da faccie tutte piane e lucenti, mi sono servita di tre cristallini, ben trasparenti e quasi incolori, in ognuno dei quali ho potuto osservare le variazioni subìte da un determinato angolo. Complessivamente, i tre angoli misurati sono gli stessi considerati nell'epidoto.

Questi cristalli, che ho misurato prima, nelle condizioni normali, ho portato, poi, dalla temperatura ordinaria (15°) successivamente a quelle di 100°, 200°, 300° e 400° mediante un fornelletto elettrico a filo di nicrom, applicato ad un goniometro Fuess n. 2, mentre per la misura delle temperature adoperai la solita pinza di Le Chatelier ed un galvanometro di Siemens.

Trattandosi di sostanze cattive conduttrici del calore, perchè assumessero realmente la temperatura indicata della pinza, le mantenni alle quattro suindicate temperature per circa mezz'ora almeno.

Che in realtà la temperatura data dal fornelletto non sia molto rapidamente assunta dal cristallo in esso contenuto, ho potuto verificare col diverso comportamento che gli angoli di un individuo, per primo esaminato, presentarono se soggetti ad un rapido o ad un lento elevarsi della temperatura stessa.

Nelle identiche condizioni ho dunque ripetuto per ogni cristallo, alle cinque temperature, le misure dei rispettivi angoli.

I valori ottenuti ho esposto negli specchietti che seguono, e in base a questi, come si vede, ho potuto determinare le variazioni che subiscono le costanti, al crescere della temperatura cui sono soggetti i cristalli studiati.

Epidoto

Temperature	001 ⌒ 100	001 ⌒ $\bar{1}11$	$11\bar{1}$ ⌒ $\bar{1}11$
15°	64° 35′	75° 12′	70° 27′
100°	64° 32′	75° 13′ 30″	70° 26′ 30″
200°	64° 30′	75° 14′ 30″	70° 26′
300°	64° 29′	75° 15′ 30″	70° 25′ 30″
400°	64° 27′ 30″	75° 17′	70° 25′

Temperature	a	b	c	β
15°	1.5796 :	1 :	1.80875	115° 25′
100°	1.5793 :	1 :	1.8047	115° 28′
200°	1.57915 :	1 :	1.80485	115° 30′
300°	1.5789 :	1 :	1.8027	115° 31′
400°	1.5787 :	1 :	1.8020	115° 32′ 30″

Clinozoisite

Temperature	001 ⌒ 100	001 ⌒ $\bar{1}11$	$11\bar{1}$ ⌒ $\bar{1}11$
15°	64° 30′	75° 20′ 30″	70° 14′ 30″
100°	64° 26′ 30″	75° 24′	70° 17′
200°	64° 23′	75° 28′ 30″	70° 18′
300°	64° 21′ 30″	75° 33′ 30″	70° 19′
400°	64° 20′ 30″	75° 35′	70° 20′ 30″

Temperature	a	b	c	β
15°	1.5831 :	1 :	1.8143	115° 30′
100°	1.58025 :	1 :	1.81455	115° 33′ 30″
200°	1.5778 :	1 :	1.8162	115° 37′
300°	1.5752 :	1 :	1.8191	115° 38′ 30″
400°	1.5737 :	1 :	1.8192	115° 39′ 30″

Come facilmente si può osservare dalle tavole riferite e dalle curve annesse (vedi fig. 1), relative ai tre angoli considerati per l'epidoto e la clinozoisite, le variazioni che subiscono gli angoli misurati con l'aumentare della temperatura sono regolarissime.

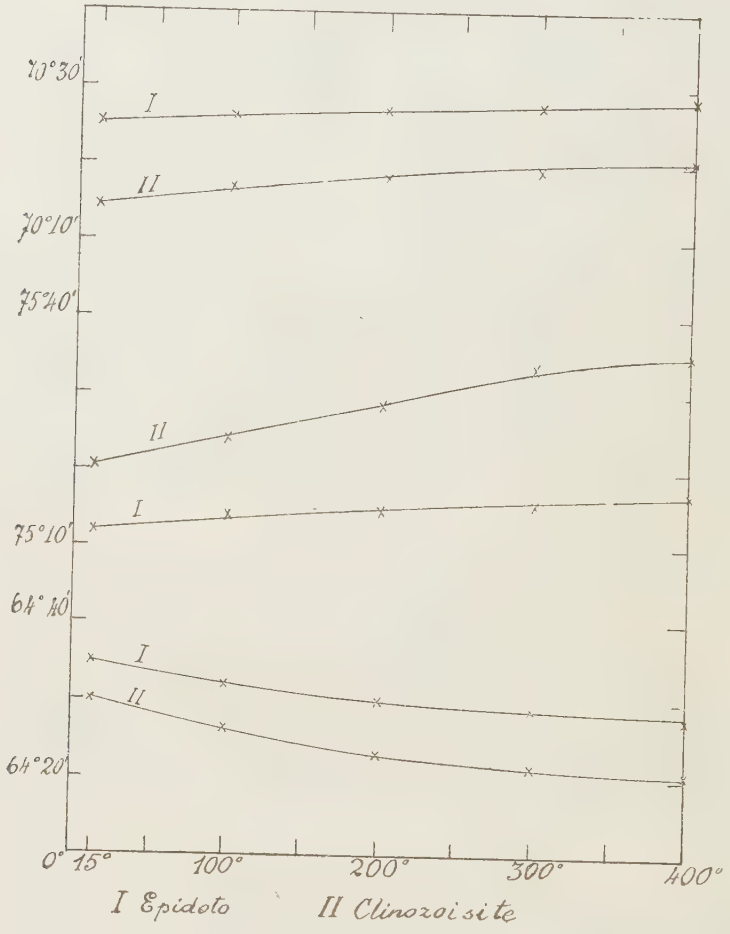


Fig. 1.

Queste deformazioni non sono permanenti, poichè in tutti quanti i cristalli ho osservato come i valori angolari risultino perfettamente eguali ai primitivi quando i cristalli tornino, dalla temperatura di 400°, a quella di 15°. Inoltre, ogni cristallo assoggettato a ripetuti riscaldamenti si comporta, in condizioni identiche, identicamente, qualora, naturalmente, la temperatura non superi i 400°.

I mutamenti dei singoli angoli, per quanto regolari, non avvengono, però, tutti nello stesso senso: e, precisamente, mentre nell'epidoto si nota,

nel passaggio da 15 a 400°, una sensibile, ma regolare diminuzione nei valori degli angoli 001 : 100 (64° 35° — 64° 27 30″) e $11\bar{1}$: $\bar{1}11$ (70° 27 — 70° 25′), e un aumento dell'angolo compreso tra la (001) e la ($\bar{1}11$), (75° 12′ — 75° 17′), nella clinozoisite la deformazione determinata dal calore porta ugualmente al diminuire di 001 : 100 (64° 30′ — 64° 20′ 30″), ma al crescere, invece, degli angoli 001 : $\bar{1}11$ (75° 20′ 30″ — 75° 35°) e $11\bar{1}$: $\bar{1}11$ (70° 14′ 30″ — 70° 20′ 30).

Per conseguenza, le costanti calcolate in base a questi valori, mentre vanno gradatamente decrescendo per l'epidoto, crescono e diminuiscono per la clinozoisite: e cioè il crescere di c è accompagnato dal decrescere di a.

Tali variazioni, come si può osservare dall'andamento delle curve, non sono però della stessa intensità, poichè, mentre il valore di β per l'epidoto, passando dai 15° ai 400° varia da 115° 25′ a 115° 32′ 30″ e, precisamente, aumenta di 0° 7′ 30″, quello di β per la clinozoisite varia, invece, da 115° 30′ a 115° 39′ 30″: subisce cioè un aumento di 0° 9′ 30″, superiore, come vedesi, di 2′ a quello dell'epidoto.

Inoltre, mentre a e c nell'epidoto, variando da 1.5796 a 1.5787 e da 1.80875 a 1.8020 diminuiscono, rispettivamente di 0.0009 e 0.00675, nella clinozoisite diminuisce da 15° a 400° il valore di a di 0.0094 (1.5831 — 1.5737), mentre cresce quello di c di 0.0049 (1.8143 — 1.8192).

Che realmente la clinozoisite subisca, col crescere della temperatura, le variazioni indicate dai mutamenti regolari delle costanti, resta provato dal fatto che le misure da me eseguite in un altro cristallo di clinozoisite per l'angolo 001 $\frown$ $20\bar{1}$, alle temperature di 15°, 100° e 400°, sono, come dimostra lo specchietto che segue, assai prossime a quelle calcolate mediante le costanti che determinai in base ai valori degli angoli 001 : 100, 001 : $\bar{1}11$, $11\bar{1}$: $\bar{1}11$, misurati alle temperature stesse.

001 : $20\bar{1}$

Temperatura	Misurati	Calcolati	Differenze
+ 15°	90° 21′ 30″	90° 21′ 54″	+ 0′ 24″
100°	90° 16′ 15″	90° 15′ 17″	— 0′ 58″
400°	90° 3′	90° 1′ 49″	— 1′ 11″

Complessivamente, dunque, le modificazioni prodotte dal calore nei valori angolari e, quindi, nelle costanti cristallografiche, sono maggiori per la clinozoisite che non per l'epidoto: è questa una nuova prova del diverso comportamento dei due minerali, dovuta al contenuto maggiore in ferro ferrico dell'epidoto.

Riconoscente, porgo qui i più vivi ringraziamenti al prof. F. Zambonini, per aver messo a mia disposizione gli apparecchi delicati, necessarî alle suesposte ricerche, e per aver seguìto lo sviluppo delle medesime col suo abituale solerte interessamento.

Botanica. — *Anomalie della Beta vulgaris* L.: terzo contributo (1). Nota di O. Munerati e T. V. Zapparoli, presentata dal Socio R. Pirotta.

Osservazioni più diligenti e più minuziose compiute durante la primavera del 1915. ci hanno permesso di rilevare che le deviazioni morfologiche nelle barbabietole sono molto più frequenti di quanto si fosse sinora supposto (2).

I. Anomalie nelle foglie cotiledonari. — Soggetti sincotili, emisincotili, emitricotili, tricotili, emitetracotili, trisincotili e sincotili ascidiali (anficotili o anfisincotili) trovammo in numerose famiglie; un solo caso di tetracotilia, il cui soggetto ci si guastò in autunno, e, in alcune famiglie, contemporaneamente, soggetti presentanti varie delle citate anomalie; trovammo, anche, rarissimi casi di fillocollia nei cotiledoni.

In un certo numero di individui sincotili e emisincotili rilevammo noi pure che, per un arresto di sviluppo o per decisa atrofia della piumetta, la piantina continuò a vivere abbastanza a lungo, sviluppando fortemente l'unico cotiledone; ma, trascorso un periodo di 3-4 settimane, le piantine finivano per piegarsi e perire (3).

Il medesimo esagerato sviluppo dei cotiledoni per atrofia della piumetta notammo in alcune normali dicotili. Costantemente soccombettero poi, a non lungo andare, le piantine anficotili.

II. Anomalie nelle foglie normali. — Le riproduzioni fotografiche delle manifestazioni più singolari da noi osservate ci dispensano dall'entrare in particolari descrittivi: alcune forme, come si vede, rientrano nel quadro dei tipi già segnalati per varie piante; altre, invece, costituiscono delle deviazioni sinora non registrate.

III. Anomalie nelle comuni bietole da fabbrica. — Ripetiamo che, per quanto più facilmente tra i discendenti di autofecondate, pure individui morfologicamente devianti si trovano anche in comuni bietole da fabbrica.

Alcuni conteggi all'epoca dei diradamenti del 1915 ci hanno portato ad accertare:

su 7724 piantine di marca Klein Wanzleben R. G.: una sincotile,

(1) Rilievi compiuti nella R. Stazione sperimentale di bieticultura di Rovigo.

(2) Veggansi le nostre precedenti Note in questi Rendiconti: *Di alcune anomalie nella Beta vulgaris* L., vol. XXIV, 1915, fasc. II, pag. 1150; e ibid., fasc. 12, pag. 1236.

(3) Cfr. H. de Vries, *Mutationstheorie*, II, pp. 319 e segg.

una emitricotile, due tricotili, tre con sinfisi delle due foglie del primo verticillo, una con una foglia del primo verticillo bipartita;

su 25300 piantine di marca Schreiber: tre sincotili, due emisincotili, cinque tricotili, una emitetracotile;

su 6380 piantine derivate da « Withe foncé » di Vilmorin: una emisincotile, una tricotile, una con bipartizione del lembo di una delle prime foglie normali, una con disgiunzione della nervatura mediana nelle prime foglie normali.

IV. Diverse manifestazioni anomale in soggetti derivati da una stessa madre. — L'analogia fra alcune delle varie anomalie finora da noi considerate è apparsa, come dicevamo, ancora nettamente nei nostri rilievi del 1915.

Molto comune la presenza simultanea di soggetti sincotili e tricotili, di soggetti sincotili e con sinfisi dei picciuoli oppure con degenerazioni ascidiali delle foglie.

In alcune famiglie notammo una ancor più notevole mescolanza di forme.

Valga qualche citazione specifica riferentesi alle anomalie tra i discendenti del 1915 da madri del 1913 (*):

Famiglia 13 - 118 sincotilia, tricotilia; enazioni e ascidi nelle foglie normali.

» 13 - 185 sincotilia; saldatura dei picciuoli ed enazioni nelle foglie normali.

» 13 - 308 tricotilia; sdoppiamento del lembo e ascidi nelle foglie normali.

» 13-1315 emitricotilia, tricotilia, tetracotilia.

» 13-1643 tricotilia; enazioni e ascidi nelle foglie normali.

Ancora più interessanti le osservazioni nella linea di una comune bietola del 1912, la B-43, in autofecondazione nel 1913. Tra i discendenti in prima generazione (1914) si ebbero individui annuali (prefioriti) e individui biennali (normali): tra gli individui biennali apparvero soggetti con enazioni e rizomania. Isolata, per semplice curiosità, una pianta annuale precoce del 1914, dai semi di questa si ebbero nel 1915, come era da prevedersi, una grande maggioranza di soggetti prefioriti e una piccola percentuale di biennali; ma, tanto tra le biennali quanto tra le prefiorite, notammo varî individui a notevole tomentosità fogliare.

(*) In individui di un certo numero di famiglie si verificarono anche fenomeni di albinismo; ma soggetti albicanti apparvero però egualmente in famiglie non presentanti individui con deviazioni morfologiche. Anche per altre osservazioni sull'albinismo riteniamo, frattanto, che il puro caso abbia portato alla simultaneità dei due fenomeni in medesimi soggetti, e che l'ipotesi di una qualsiasi correlazione debba escludersi.

V. Altre correlazioni. — Non di rado nei campi si trovano delle bietole a due teste, oppure a più teste disposte come a ventaglio su un medesimo piano. Talvolta le bietole a due teste si presentano formate quasi fossero l'insieme di due radici innestate tra loro. La presenza di simili soggetti non poteva, come si comprende, sfuggire a precedenti osservatori, i quali o si limitarono alla constatazione pura e semplice della manifestazione, oppure l'attribuirono a traumi o ad altre cause esteriori o ambientali. Il Cron dava recentemente le bietole a due teste come attributo di razze ricche (1).

Le nostre osservazioni ci hanno concesso di rilevare come si tratti, in gran parte, di deviazioni legate ad anomalie delle foglie cotiledonari o delle prime foglie normali, come avremo occasione di dimostrare in apposita Memoria.

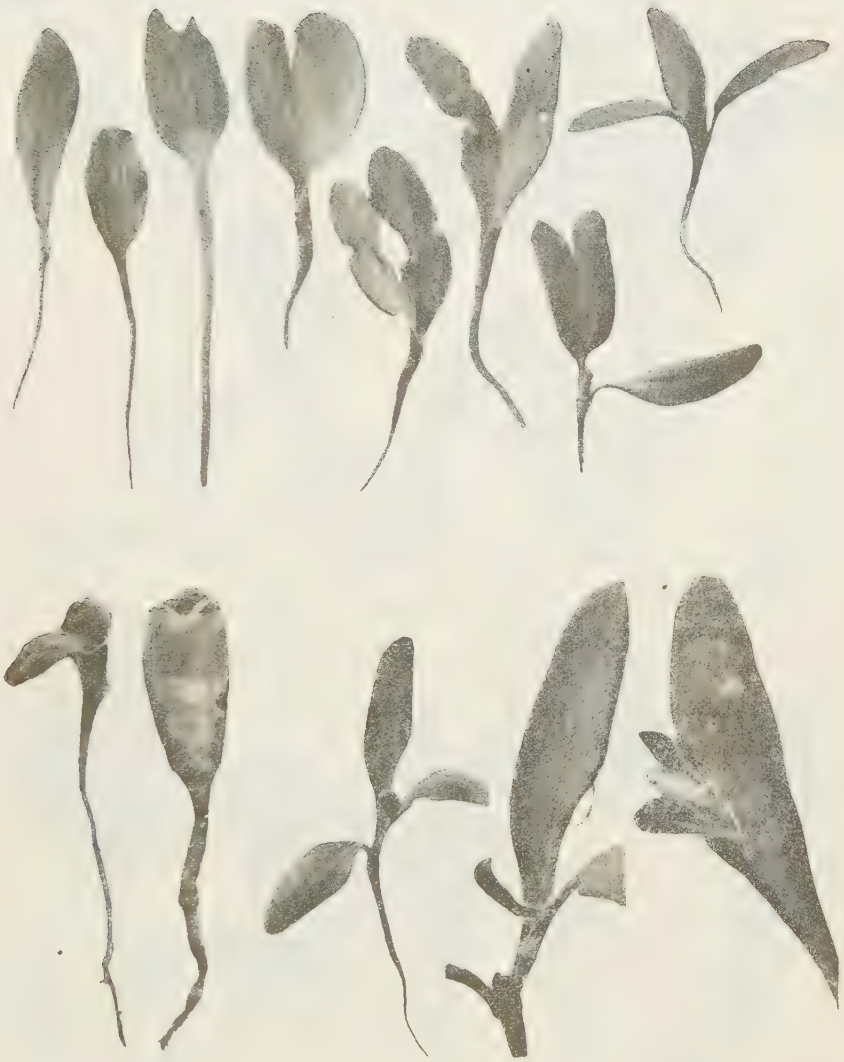
Non verificammo, invece, una costante correlazione tra tricotilia e simmetria tristica delle radici: ci riserbiamo di ritornare su questo argomento, che offre alcuni lati meritevoli di spèciale menzione.

VI. Osservazioni e considerazioni generiche. — Crediamo di potere, in massima, escludere ogni intervento di insetti od acari come causa determinante *diretta* della comparsa di certe manifestazioni anomale da noi registrate, o un legame qualsiasi tra ospiti animali e funzioni delle anomalie. Varî soggetti, egualmente devianti, sono sempre apparsi in popolazioni di individui derivati da una stessa madre, anche se vegetanti in due appezzamenti distanziati tra loro, e *giammai in barbabietole vicine ma appartenenti a stipiti diversi.* Deve quindi intervenire una causa unica riferibile alla individualità della madre e non legata alle circostanze di ambiente.

La diversità d'ambiente porta invece a rendere manifesta la tendenza a deviare *in un maggior numero di individui derivati da uno stesso tipo*: la notevole fertilità del terreno, ad esempio, può esaltare detta tendenza in modo più o meno sensibile, ciò che noi verificammo (a piena conferma dei varî Autori che l'osservarono su altre piante) per la barbabietola medesima, come diremo prossimamente.

Osservazioni in corso mirano ad accertare in quale guisa e secondo quale percentuale si trasmettano nei discendenti le più importanti delle deviazioni morfologiche finora apparse nelle nostre culture.

(1) H. Cron, *Ziele der modernen Rübensamenzucht*, Oe. U. Zeitschrift für Zuckerindustrie und Landw., XLI Jahrg., 1912, Heft 4, pag. 616, tav. IV.

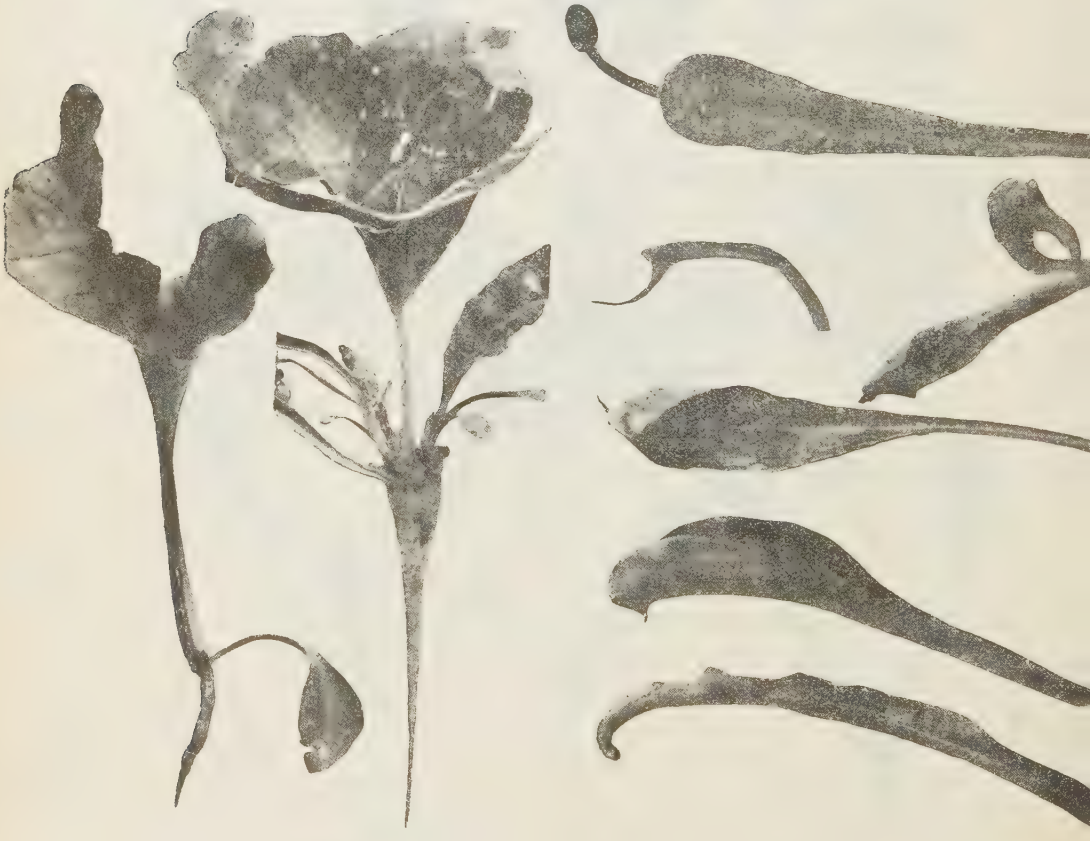


1. — Anomalie nelle foglie cotiledonari.

II. — Casi più tipici di sinfisi e di sdoppiamento fogliare.

III. — Forme ascidiali nelle prime foglie.

IV. — Altre singolari forme ascidiali.



V. — Soggetti con grandi ascidi.

Matematica. — *Sopra un gruppo di nuove trascendenti della forma generale*

$$\Phi_r(u) = \lim_{k=\infty} \left\{ \log k - \sum_0^k {}^h \frac{(h+1)^{r-1}}{(h+u)^r} \right\}.$$

Memoria del Socio Pietro Blaserna (1).

Questo lavoro sarà pubblicato nei volumi delle *Memorie*.

CORRISPONDENZA

Facendo sèguito a quanto fu comunicato nella seduta della Classe di scienze fisiche matematiche e naturali del 4 giugno a proposito della munificente disposizione dei coniugi *Mittag-Leffler*, crediamo opportuno di pubblicare nei nostri Rendiconti l'estratto del testamento, affinchè l'atto splendido abbia anche in Italia la doverosa diffusione.

Extrait du testament dressé et signé le 16 mars 1916 par G. Mittag-Leffler et Signe Mittag-Leffler, née af Lindfors.

Nous soussignés, modifiant le testament mutuel dressé entre nous le 6 janvier 1883, déclarons ici notre dernière volonté, qui est de léguer tous nos biens, pour lui revenir après notre mort à tous deux, à une fondation qui prendra le nom de

Institut mathématique des époux Mittag-Leffler.

Cet Institut aura pour tâche de conserver aux mathématiques *pures* et de développer encore, dans les quatre pays scandinaves Suède, Danemark, Finlande et Norvège, mais tout particulièrement en Suède, la position qu'elles y occupent aujourd'hui, comme aussi de faire connaître et estimer à sa juste valeur, en dehors de leurs frontières, l'apport de ces pays dans la sphère la plus haute de la vie de l'esprit.

Nous proscrivons expressément, dans l'accomplissement de cette tâche, toute considération autre que celles qui viennent d'être indiquées. Il ne devra être tenu compte, par conséquent, ni des relations personnelles d'amitié, ni du désir de prêter à qui que ce soit, dans des circonstances difficiles, un appui pécuniaire. Il ne devra pas être tenu compte davantage de vœux ou de besoins pratiques, de questions d'examen, des opinions politiques, ou de considérations qui pourraient être tirées de sciences autres que les mathématiques *pures*.

L'Institut s'acquittera de sa tâche:

1) En vouant des soins attentifs à l'entretien et à l'enrichissement de la bibliothèque mathématique du soussigné G. Mittag-Leffler, avec tout ce qui y appartient en

(1) Presentata nella seduta del 4 giugno 1916.

fait de manuscrits, de portraits, de collections de famille, de souvenirs de famille et d'autres objets.

La bibliothèque continuera d'être déposée dans la grande villa de pierre, sise dans notre propriété du quartier n.° 16, dit Midgård, à Djursholm, et ne devra être incorporée à aucune autre collection de livres. La villa a été édifiée et aménagée en vue de servir de local à la bibliothèque; et contient, à cet effet, plusieurs chambres de travail où les chercheurs pourront utiliser en toute tranquillité les ressources de la bibliothèque.

La partie peu considérable de la villa servant actuellement de logement sera, après notre mort, également affectée à la bibliothèque.

La bibliothèque sera ouverte à tous les mathématiciens, mais, pour éviter des abus, sur autorisation du président du comité directeur ou du directeur de l'Institut. Les livres ne pourront pas être emportés au dehors, et ne devront être utilisés que dans les locaux de la bibliothèque.

2) En accordant des bourses, pour des études dans leur pays ou hors de leur pays, à des jeunes gens des deux sexes appartenant aux quatre pays susnommés et ayant fait preuve d'aptitudes réelles pour les recherches et les découvertes dans le domaine des mathématiques *pures*.

En outre, les ouvrages d'une importance jugée supérieure à la moyenne, ayant pour auteurs des ressortissants de ces quatre pays, pourront faire l'objet d'une distinction, qui consistera en une médaille d'or, du même module et du même titre que la petite médaille Nobel et, tant que des exemplaires s'en trouveront disponibles, en une série aussi complète que possible des « Acta Mathematica », dont les volumes, munis d'une belle reliure, porteront le nom de l'auteur couronné.

3) En décernant des prix pour les déconvertes, réellement dignes de ce nom, dans le domaine des mathématiques *pures*. Ces prix devront être donnés sans égard à la nationalité du lauréat. Celui-ci pourra appartenir à n'importe quel pays, et les ressortissants des quatre pays scandinaves ne jouiront, sur ce point, d'aucun privilège. Le prix ne devra être décerné que pour une découverte apportant des idées neuves d'une portée telle que la science en reçoive une nouvelle impulsion. Il est désirable, toutefois, que le prix puisse être décerné une fois au moins tous les six ans. Ce prix consistera en une médaille d'or grand module, artistement exécutée, et en un diplôme d'un caractère également artistique motivant scientifiquement l'attribution du prix; enfin, en une série aussi complète que possible des « Acta Mathematica », dont les volumes, munis d'une solide et belle reliure, porteront le nom du lauréat. Celui-ci sera invité à se rendre personnellement à Djursholm, afin d'y recevoir le prix. Il touchera, à cet effet, une indemnité de voyage convenable, dont le montant sera fixé chaque fois. Le prix lui sera remis au cours d'une cérémonie solennelle organisée dans la grande salle de la bibliothèque.

4) Lorsque les revenus annuels de l'Institut dépasseront le montant ci-dessous indiqué, il pourra être créé, outre le poste de directeur, d'autres emplois rétribués, dont les titulaires auront pour tâche d'exercer une activité de plume et d'enseignement exclusivement scientifique, dans le domaine des mathématiques *pures*.

Aux dispositions qui précèdent, s'ajoutent les suivantes:

A) Le comité directeur de l'Institut se composera des membres suédois de la première classe (mathématiques pures) de l'Académie Royale des Sciences, ainsi que, pendant leur vie, de M M. les Professeurs Ivar Fredholm et N. E. Nörlund. Sera, en outre, de droit membre du Comité le Directeur ci-dessous nommé. Le Comité pourra s'adjoindre aussi, pour une période plus ou moins longue, tel mathématicien suédois, réellement éminent, qui partagerait entièrement les idées qui nous ont dirigés mais n'appartiendrait pas encore à la première classe de l'Académie des sciences. Pourra également être adjoint

au Comité un mathématicien appartenant à l'un des trois autres pays scandinaves et remplissant les mêmes conditions.

B) Dès que faire se pourra, il sera fait appel, pour occuper le poste de directeur scientifique et d'administrateur de l'Institut, à un mathématicien, d'un rang éminent, paraissant particulièrement qualifié pour cette charge, et dont l'activité devra s'exercer entièrement dans les limites de ses recherches scientifiques personnelles et tendre, en même temps, au but poursuivi par l'Institut. Il devra, par suite, assister de ses conseils tous ceux qui voudront se livrer à des études scientifiques à l'Institut. Il devra également, lorsqu'il y aura avantage à le faire, mais toujours dans un but exclusivement scientifique, faire des cours pour un nombre limité d'auditeurs réellement doués et prenant un vivant intérêt à ses leçons.

Au point de vue matériel, il devra lui être fait une situation plus avantageuse que celle d'aucun professeur de mathématiques dans l'une des Universités des quatre pays scandinaves. Il devra être domicilié à Djursholm et, si possible, dans le voisinage immédiat de la bibliothèque. Une indemnité de logement lui sera allouée aussi longtemps qu'une habitation spéciale ne pourra pas être aménagée à son usage. Sa nomination aura lieu, sur présentation du Comité directeur, par Sa Majesté le Roi, si, comme nous osons l'espérer, Sa Majesté daigne y consentir.

. . . . . .

E) Tous les six ans au moins, l'Institut célèbrera sa séance solennelle. Les mathématiciens des quatre pays scandinaves recevront une invitation personnelle à y assister. Nous osons croire que, eu égard à l'importance de l'Institut pour ces pays, et à moins d'empêchement majeur, tous tiendront à se rendre à cette invitation.

Il serait désirable que le jour de la cérémonie fût choisi de manière à coïncider avec la date de la réunion à Stockholm du Congrès des mathématiciens scandinaves. À cette occasion, il sera donné communication d'un rapport sur l'activité de l'Institut depuis la précédente séance solennelle. La cérémonie devra revêtir un caractère de solennité qui mette en pleine lumière la mission élevée des sciences mathématiques ainsi que le but assigné à l'activité de l'Institut.

En terminant, je soussigné, G. Mittag-Leffler, tiens à déclarer que le modèle que j'ai eu devant les yeux, pour l'Institut fondé par ma femme et par moi, est l'Institut Pasteur à Paris. Mieux qu'aucune Université et qu'aucune Académie actuelle, en effet, cet Institut me paraît avoir rempli la mission d'un établissement appelé à être exclusivement un foyer de recherches scientifiques. Les Universités ont partout, à côté de leur tâche scientifique, celle — qui nuit souvent et singulièrement à la première — de former des maîtres et des fonctionnaires. Quant aux Académies, qui répondaient le mieux jadis aux exigences purement scientifiques, elles souffrent de deux inconvénients : d'une part, l'activité propre de leurs membres s'exerce, en général, hors de leur sein ; et d'autre part, même dans les cas exceptionnels où il en est autrement, il leur manque le stimulant que le savant trouve, pour ses investigations, dans l'obligation de guider ou d'assister d'autres chercheurs. Notre Institut n'est pas rattaché à un établissement où des recherches expérimentales pourraient être poursuivies, mais par contre — ce qui est conforme aux besoins des mathémathiques pures — à une bibliothèque spéciale d'une grande richesse.

Avec de la bonne volonté, on trouvera, dans notre pays, de suffisantes possibilités pour la création et l'organisation d'Instituts pour les sciences naturelles, tandis que bien peu de gens, en dehors des spécialistes, comprennent l'importance et la mission des mathématiques pures. C'est la raison pour laquelle le soussigné, G. Mittag-Leffler, a toujours désiré pouvoir fonder un Institut comme celui que nous espérons avoir établi par ce testament.

Notre testament doit son origine à la vivante conviction qu'un peuple, qui n'accorde pas aux mathématiques un rang élevé dans son estime, ne sera jamais en état de remplir les plus hautes tâches civilisatrices et de jouir, par suite, de la considération internationale qui, elle aussi, constitue à la longue un moyen efficace de conserver notre situation dans le monde et de sauvegarder notre droit à vivre notre propre vie.

. . . . . .

[Le testament contient finalement des prescriptions en vertu desquelles l'Institut doit entrer en activité dès la mort de G. Mittag-Leffler, sous réserve de certains avantages dont la jouissance viagère est assurée à madame Signe Mittag-Leffler, et, de plus, des dispositions relatives à l'administration des biens, à quelques petites rentes viagères et autres allocations].

E. M.